THEORIE DER PHASENÜBERGÄNGE IN FLÜSSIGEN KRISTALLEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Harald Schröder
aus Bremerhaven

1974

THEORIE DER PHASENÜBERGÄNGE IN FLÜSSIGEN KRISTALLEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Harald Schröder
aus Bremerhaven

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gutachter: Prof. Dr. H. Stenschke
Prof. Dr. H. Gabriel

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 3. 1974

INHALT

Einleitung

I. Die Herleitung der 2-Teilchen-Wechselwirkung

II. Die Einführung der 1-Teilchen-Wechselwirkung

a. Diskussion der effektiven Wechselwirkung
b. Einführung der Ordnungsparameter

III. Die Landau-Entwicklung der freien Energie

IV. Die numerische Behandlung und Diskussion der Lösungen

a. Das Phasendiagramm
b. Die Stabilitätsgebiete
c. Die Ordnungsparameter
d. Die latente Wärme
e. Die spezifische Wärme

Zusammenfassung

Anhang

Literaturverzeichnis

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0051

Einleitung

Der isotrop-nematische Phasenübergang in flüssigen Kristallen ist in früheren Arbeiten von Maier und Saupe[1] im Rahmen der mittleren Feldtheorie behandelt worden. In letzter Zeit hat Mac Millan[2,3] in mehreren Arbeiten eine Erweiterung jenes Modells in Hinblick auf eine phänomenologische Beschreibung der smektischen Phase vorgenommen. Dort wird eine spontane Anordnung parallelgestellter Moleküle derart vorausgesetzt, daß eine eindimensionale periodische Verteilungsfunktion die Schwerpunktsordnung beschreibt, deren Amplitude selbstkonsistent bestimmt wird.

In dieser Arbeit werden wir, entsprechend Maier und Saupe, von der Dispersionswechselwirkung ausgehen. Als Paarwechselwirkung zwischen Molekülen geben wir einen Ausdruck für die doppelte Multipolentwicklung des Dipol-Dipol-Anteils der Dispersionswechselwirkung an. Dabei tritt das Quadrupolmoment bezüglich der Atomverteilung innerhalb eines Moleküls als Parameter der anisotropen attraktiven van der Waals-Wechselwirkung auf. In dieser Wechselwirkung ist der von Maier und Saupe gewonnene Ausdruck als Anteil des Quadrupol-Quadrupol-Terms enthalten und stellt einen Spezialfall der gewonnenen Lösungsgesamtheit der selbstkonsistenten Theorie dar. Unser Interesse gilt dem Zustandekommen der smektischen Phase als unmittelbare Folge der Moleküleigenschaften, wobei die langgestreckte Form der zur smektischen Phasenbildung prädestinierten Moleküle wichtig ist. Die Untersuchung der attraktiven Wechselwirkung auf stabile Gleichgewichtslagen zweier Nachbarn zeigt, daß die der smektischen Ordnung entsprechenden Positionen dann bevorzugt

werden, wenn die von einer repulsiven Wechselwirkung herrührende Undurchdringbarkeit der Moleküle durch einen "hard-core" repräsentiert wird. Die langgestreckte Gestalt der Moleküle wird durch die Wahl eines "hard-core" in der Form eines gestreckten Rotationsellipsoides berücksichtigt. Daraus und aus der relativen Orientierung zweier nächster Nachbarn ergibt sich eine anisotrope Verteilung der mittleren Abstände, denen ein ebenfalls ellipsoidförmiges ausgeschlossenes Volumen mit der Exzentrizität $\bar{\varepsilon}$ zugeordnet wird. Wir benutzen $\bar{\varepsilon}$ als Parameter für den repulsiven Teil der Wechselwirkung. Auf der Basis der angegebenen 2-Teilchen-Wechselwirkung führt die Formulierung des mittleren Feldes auf drei selbstkonsistent zu bestimmende Ordnungsparameter, die sich mit dem von Maier und Saupe, sowie denen von Mac Millan definierten, identifizieren lassen und deren Existenz sich aus dem Verhalten der 2-Teilchen-Wechselwirkung erklärt. Wir deuten die smektische Ordnung als einen sterischen Nahordnungseffekt, indem wir zeigen, daß sich das bekannte Phasendiagramm für nematische und smektische Ordnung (Typ A) bei der Darstellung der Übergangstemperaturen als Funktion des Achsenverhältnisses des ausgeschlossenen Volumens bei fester anisotroper Wechselwirkung (ε = const.) reproduzieren läßt.

I. Die Herleitung der 2-Teilchen-Wechselwirkung

Wir verstehen die van der Waals-Wechselwirkung zwischen Molekülen als das Ergebnis der Summation aller Paarwechselwirkungen molekülfremder Atome und können daher schreiben:

I.1 $$W_{12} = \sum_{i,j}{}' \frac{-\varkappa_{ij}^2}{|\vec{r}_{1i} - \vec{r}_{2j} + \vec{a}_{12}|^6}$$

Dort ist $|\vec{a}_{12}|$ der Schwerpunktsabstand, während $\vec{r}_{1i}$ und $\vec{r}_{2j}$ die Atomverteilungen in dem jeweiligen Molekül 1 oder 2 beschreiben. Die Stärke der Kopplung $\varkappa_{ij}$ hängt von dem jeweils betrachteten Paar ab. Um die Wechselwirkung weiter behandeln zu können, gehen wir zu einer kontinuierlichen Verteilung über, sodaß man anstatt der Summe ein Doppelintegral auszuführen hat.

I.2 $$W_{12} = -\int_{V_1} d^3\vec{r}_1 \int_{V_2} d^3\vec{r}_2 \; \frac{\varrho(\vec{r}_1)\varrho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{a}|^6}$$

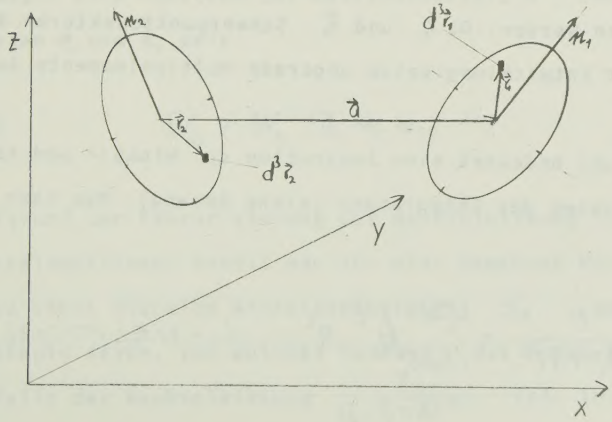


FIG. 1

In den Verteilungen $\varrho(\vec{r}_1)$ und $\varrho(\vec{r}_2)$ wird im allgemeinen nicht nur die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit erscheinen, sondern es werden dort auch ihre unterschiedliche Beschaffenheit und Wechselwirkung innerhalb eines Moleküls berücksichtig werden, wobei letztere zu Abschirmungseffekten führt. Eine detaillierte Kenntnis darüber ist zur Berechnung des Integrals notwendig. Tatsächlich läßt sich jedoch ein solches Doppelintegral schon für einfache geometrische Gebilde selbst bei konstantem $\varrho(\vec{r})$ nicht mehr exakt auswerten. So sind wir darauf angewiesen, eine Entwicklung des Integranden in I.2 nach Potenzen des Schwerpunktabstandes $|\vec{a}|$ vorzunehmen. Diese Entwicklung läßt sich als Multipolentwicklung formulieren. Dabei hat man es formal mit der Entwicklung von Ladungsverteilungen nach Multipolen zu tun, deren punktartige Bestandteile isotrop und proportional zu r^{-6} wechselwirken. Bei dieser Entwicklung folgen wir dem Verfahren von Roberts[4], das dieser für die Herleitung der van der Waals-Wechselwirkung des Hantelmodells angegeben hat. Insgesamt handelt es sich um eine Entwicklung der induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach Multipolen. Sie soll bis zur Quadrupol-Quadrupol-Näherung vorangetrieben werden. Da $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ Schwerpunktsvektoren sind, werden in der Entwicklung keine ungerade Multipolmomente auftreten.

Die Entwicklung bedeutet eine Separation von Winkel- und Abstandskoordinaten des Integranden (siehe Anhang). Man kann schreiben:

I.3 $$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{a}|^6} = \sum_{\ell,\lambda,L=0}^{\infty} \Theta_{\ell\lambda}^{L} R_{\ell\lambda}^{L} \qquad |\ell-\lambda| \leq L \leq (\ell+\lambda)$$

$\Theta_{\ell\lambda}^{L}$ ist eine Funktion nur der Winkelkoordinaten und eine solche der Abstandskoordinaten. Die Gesamtwechselwirkung bekommt man durch Integration über die Ladungsverteilungen.

$$\text{I.4} \qquad V_{\ell\lambda} = -\sum_{L=|\ell-\lambda|}^{\ell+\lambda} \int_{V_1} d^3\vec{r}_1 \int_{V_2} d^3\vec{r}_2 \, \rho(\vec{r}_1)\,\rho(\vec{r}_2)\,\Theta_{\ell\lambda}^{L}\, R_{\ell\lambda}^{L}$$

$$\text{I.5} \qquad W_{12} = \sum_{\ell,\lambda=0}^{\infty} V_{\ell\lambda}$$

Da sich $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ auf die Schwerpunktssysteme beziehen, sind die Integrationen vorteilhafterweise in den passenden körperfesten Koordinatensystemen auszuführen. Das zu einer Ladungsverteilung gehörende körperfeste Koordinatensystem soll dabei so gewählt werden, daß bei rotationssymmetrischer Ladungsverteilung die Orientierung des resultierenden gestreckten Multipolmoments die z-Richtung des körperfesten Systems definiert. Der Einheitsvektor $\vec{n}$ gebe diese Richtung an. W_{12} wird demnach eine Funktion des Abstandsvektors $\vec{a}$, sowie der Richtungen $\vec{n}_1$ und $\vec{n}_2$ sein.

$$\text{I.6} \qquad W_{12} = W_{12}(\vec{a}, \vec{n}_1, \vec{n}_2)$$

Aufgrund der Faktorisierung der Wechselwirkung in Radial- und Winkelfunktionen erhält man für eine gegebene Multipolordnung stets dieselbe Winkelabhängigkeit $\Theta_{\ell\lambda}^{L}$, und zwar unabhängig davon, von welcher Ordnung das Potenzgesetz des Abfalls der Wechselwirkung $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{a}|^n}$ ist. In einer einmal

bestimmten Multipolentwicklung brauchen daher beim Übergang zu einem anderen Potenzgesetz nur die Radialfunktionen entsprechend geändert zu werden. Aus den anfangs erwähnten Gründen enthält W_n keine ungeraden Multipolordnungen, wie Dipol- und Oktupolmoment. Die Korrektur zur Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung wird erst durch Hexadekupolglieder geliefert, auf deren Mitnahme wir verzichten wollen. Die Summe I.5 setzt sich daher aus den folgenden Termen zusammen:

I.7 $$W_{12} = V_{00} + V_{02} + V_{20} + V_{22}$$

Es sind:

V_{00} = Monopol-Monopol-Wechselwirkung

$V_{02} + V_{20}$ = Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung

V_{22} = Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung

I.8 $$V_{00} = -\frac{\varkappa^2}{a^6} \qquad \varkappa := \int_V \rho(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

Die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung besteht aus zwei Summanden, die bis auf die Teilchenindizes identisch sind.

I.9 $$\begin{cases} V_{20} = -4\pi \frac{16}{5} \frac{\varkappa q_{2\mu}}{a^8} \sum_{m=-2}^{2} Y_{2m}^{*}(\vartheta_1) Y_{2m}(\vartheta,\vartheta') \\ V_{02} = -4\pi \frac{16}{5} \frac{\varkappa q_{2\mu}}{a^8} \sum_{\mu=-2}^{2} Y_{2\mu}^{*}(\vartheta_2) Y_{2\mu}(\vartheta,\vartheta') \end{cases}$$

Die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung besteht aus insgesamt drei Anteilen; denn mit $L = n = 2$ kann L drei Werte annehmen.

$$L = 0, 2, 4$$

I. 10

$$V_{22}^{0} = -4\pi \frac{112}{15} \frac{(q_{20})^2}{a^{10}} \sum_{m_1,m_2=-2}^{2} Y_{2m}^{*}(\vartheta_1,\varphi_1)\, Y_{2m}(\vartheta_2,\varphi_2)$$

$$V_{22}^{2} = -\frac{160}{3}\sqrt{\frac{2}{7}}\sqrt{4\pi}^{3} \frac{(q_{20})^2}{a^{10}} \sum_{m,\mu,M} (-1)^{m+\mu+1} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ m & M & \mu \end{pmatrix} \times$$

$$Y_{2m}^{*}(\vartheta_1,\varphi_1)\, Y_{2\mu}^{*}(\vartheta_2,\varphi_2)\, Y_{2M}^{*}(\vartheta,\varphi)$$

$$V_{22}^{4} = -384\sqrt{\frac{2}{35}}\sqrt{4\pi}^{3} \frac{(q_{20})^2}{a^{10}} \sum_{m,\mu,M} (-1)^{m+\mu+1} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ m & M & \mu \end{pmatrix} \times$$

$$Y_{2m}^{*}(\vartheta_1,\varphi_1)\, Y_{2\mu}^{*}(\vartheta_2,\varphi_2)\, Y_{4M}^{*}(\vartheta,\varphi)$$

$$q_{20} := \int_V Y_{20}(\vartheta,\varphi)\, \rho(\vec{r})\, r^2\, d^3\vec{r}$$

Die niedrigste Ordnung besteht in der Monopol-Monopol-Wechselwirkung (I.8), die nur vom Abstandsbetrag abhängt und daher isotrop ist. Die nächsthöhere Ordnung (I.9) ist die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung. Darin ist in einem Molekülpaar ein Partner durch das Monopolmoment $\mathcal{M}$ und der andere durch das Quadrupolmoment q_{20} repräsentiert. Entsprechend hängt die Wechselwirkung von der Orientierung π des Moleküls ab, dessen Quadrupolmoment vertreten ist. Da es sich jedoch um identische Teilchen handelt, ist der Index dort fortgelassen. Beide Anteile der Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung, welche durch Vertauschung der Teilchenindizes auseinanderhervorgehen, hängen in derselben Weise von den Polarwinkeln ϑ und φ des Abstandsvektors $\vec{a}$ ab. Es läßt sich hier das Additionstheorem der Kugelfunktionen anwenden. Man sieht, daß V_{20} und V_{02}

jeweils nur von der relativen Orientierung eines Moleküls zum Abstandsvektor abhängen. Sei ω der Kosinus des Relativwinkels, so kann man schreiben:

I.11
$$\begin{cases} V_{20} = -16 \frac{\varkappa q_{20}}{a^8} P_2(\omega_1) \\ V_{02} = -16 \frac{\varkappa q_{20}}{a^8} P_2(\omega_2) \end{cases}$$

V_{20} und V_{02} sind Potentiale von Punktteilchen in Quadrupolfeldern, woraus eine starke Anisotropie resultiert. Die höchste vorkommende Ordnung, die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung (I.10), besteht aus drei Termen, die sich bezüglich ihrer Abhängigkeit vom Abstandsvektor beträchtlich unterscheiden. Auf den ersten Term in I.10 läßt sich wieder das Additionstheorem der Kugelfunktionen anwenden.

I.12
$$V_{22}^{0} = -\frac{112}{3} \frac{(q_{20})^2}{a^{10}} P_2(\omega_{12})$$

V_{22}^{0} hängt also nur von der Orientierung der Moleküle relativ zueinander ab, während es bezüglich des Abstandsvektors eine isotrope Wechselwirkung ist, da nur der Betrag eingeht. Die letzten beiden Terme der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung, V_{22}^{2} und V_{22}^{4}, hängen sowohl von den Orientierungen der Moleküle als auch von der Richtung des Abstandsvektors ab. Da in den Summen die Wignerschen 3 j-Symbole auftreten, bringt die Einführung der relativen Orientierung ω_{12} keine Vereinfachung.

Wir haben bisher einen Ausdruck für die attraktive Wechselwirkung zwischen zwei langgestreckten Molekülen gefunden, deren

Anisotropie durch die Stärke des gestreckten Quadrupolmomentes q_{20} ($q_{20} \gtrless 0$) gegeben ist. Das Quadrupolmoment wiederum bestimmt sich aus der Atomverteilung innerhalb des Moleküls und damit im wesentlichen aus der molekülinternen Wechselwirkung.

II. Die Einführung der 1-Teilchen-Wechselwirkung

a) Diskussion der effektiven Wechselwirkung

Mit den vorhergehenden Modellrechnungen ist es uns möglich, die Form der van der Waals-Wechselwirkung zwischen langgestreckten Molekülen anzugeben. Wir wollen nunmehr untersuchen, inwieweit die für solche Moleküle typischen kristallinflüssigen Phasenordnungen, vornehmlich die nematischen und die smektischen, auf das Verhalten einer attraktiven Wechselwirkung zurückzuführen sind, und durch welche Parameter die Phasenordnungen möglicherweise zu beschreiben sind. Dieses soll im Rahmen einer mittleren Feldtheorie geschehen.

Der Obergang eines isotrop-flüssigen Systems in einen nematisch-kristallinflüssigen Zustand ist durch eine spontane Parallellagerung der Molekülachsen ausgezeichnet. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Vorzugsrichtung innerhalb des Systems. Sie wird häufig als Direktor $\vec{n}$ bezeichnet, obwohl sich die Orientierung der Moleküle eigentlich aus dem Quadrupolmomententensor herleitet. Je nach Beschaffenheit der Moleküle kann es unterhalb der isotrop-nematischen Übergangstemperatur zum Auftreten der smektischen Phasenordnung kommen. Im Gegensatz zur nematischen Phase, in der die Schwerpunkte der Moleküle homogen verteilt sind, kommt es hierbei zu einer Ordnung

der Schwerpunkte. Sie finden sich bevorzugt in der Nähe einer Ebene, mit welcher die dort befindlichen Moleküle einen festen Winkel bilden. In einem dreidimensionalen System lagern Schichten smektisch geordneter Moleküle aufeinander, die im allgemeinen frei gegeneinander verschiebbar sind. Wir wollen den axialsymmetrischen Zustand, in dem der Direktor die Ebenennormale bildet, ausführlich behandeln. Dieser Zustand heißt die smektische A-Phase. Die nematisch-smektische Übergangstemperatur kann mit der isotrop-nematischen zusammenfallen, sodaß es zu einem isotrop-smektischen Phasenübergang kommt.

Bezüglich des Schwerpunktsystemes eines beliebigen Moleküles wird man, unabhängig von der jeweiligen Richtung des Abstandsvektors, im gesamten System eine gleiche Häufigkeit von Molekülschwerpunkten vorfinden, sofern sich das System nicht in einem smektischen Phasenzustand befindet. Dabei ist es gleichgültig, ob ein isotroper oder nematischer Zustand vorliegt. Das bedeutet, daß ein Molekül im Mittel keiner Wechselwirkung unterliegt, die von der Richtung des Abstandsvektors abhängt. Aufgrund dieser Überlegung erhalten wir aus (I.7) eine effektive 2-Teilchen-Wechselwirkung, welche nur noch vom Abstandsbetrag und den Molekülorientierungen abhängt. Von der Mittelung über alle Abstandsrichtungen bleiben nur die Terme mit $L = M = 0$ unberücksichtigt. Daher ist die effektive Wechselwirkung, von der nur der zweite Summand für das Zustandekommen nematischer Phasenordnungen wesentlich ist:

II.1 $$W_{eff}^{nem} = -\frac{\varkappa^2}{a^6} - \frac{112}{3}\,\frac{(q_{20})^2}{a^{10}}\,P_2(\omega_{12})$$

$$P_2(\omega_{12}) = \frac{1}{2}(3\omega_{12}^2 - 1) \qquad \cos\vartheta_{12} = \omega_{12}$$

Man erkennt sofort, daß hier die Parallellage eines Molekülpaares die bevorzugte Einstellung ist, da W_{eff}^{nem} ein Minimum besitzt, wenn der Relativwinkel ϑ_{12} verschwindet. Das gilt für jede Entfernung a der Moleküle voneinander.
Schreibt man $P_2(\omega_{12})$ wieder als Summe von Kugelfunktionen, so zerfällt die Orientierungswechselwirkung in Produkte von 1-Teilchen-Wechselwirkungen.

II.2 $$W_{eff}^{nem} = -\frac{\varkappa^2}{a^6} - \frac{4\pi}{5}\cdot\frac{112}{3}\,\frac{(q_{20})^2}{a^{10}}\sum_{m=-2}^{2} Y_{2m}^{*}(\Omega_1)\,Y_{2m}(\Omega_2)$$

Bei Einführung der mittleren Felder η_m läßt sich eine 1-Teilchen-Wechselwirkung formulieren:

II.3 $$V = -\lambda \sum_{m=-2}^{2} Y_{2m}^{*}(\Omega)\cdot\eta_m$$

Die η_m sind selbstkonsistent zu bestimmen.

II.4 $$\eta_m = \frac{\int Y_{2m}(\Omega)\, e^{-\beta V}\, d\Omega}{\int e^{-\beta V}\, d\Omega}$$

$\int \ldots d\Omega$ bedeutet die Integration über alle Orientierungen. Dabei wird die übliche Annahme gemacht, daß die Winkelkorrelation zwischen zwei Molekülen für alle Entfernungen gleich ist. Vernachlässigt man die azimutale Winkelkorrelation über-

haupt, so reduziert sich II.3 auf die bekannte 1-Teilchen-Wechselwirkung von Maier und Saupe.( )

II.5 $$\eta = \frac{\int P_2(\cos\vartheta)\, e^{-\beta V}\, d(\cos\vartheta)}{\int e^{-\beta V}\, d(\cos\vartheta)}$$

$$V = -\lambda \eta\, P_2(\cos\vartheta)$$

Diese Form einer nematischen Ordnungsenergie haben Maier und Saupe direkt aus der Dispersionswechselwirkung zweier Moleküle hergeleitet. λ heißt "Anisotropie-Faktor".
Der Satz der selbstkonsistenten Gleichungen II.4 besitzt neben der trivialen Lösung, bei der alle ρ_m verschwinden, und die den isotropen Zustand beschreibt, eine axialsymmetrische, die den nematischen Zustand beschreibt. Durch die Vernachlässigung der azimutalen Winkelkorrelation wird die z-Richtung eines Laborsystems als Symmetrieachse vorgegeben. Innerhalb dieser Näherung wollen wir die 2-Teilchen-Wechselwirkung(I.7) in Hinsicht auf nematische und smektische Ordnungseffekte untersuchen. Eine von den Azimutwinkeln der Teilchen unabhängige Winkelkorrelation führt zu einer effektiven Wechselwirkung, die durch Mittelung aus I.7 hervorgeht. Demzufolge verschwinden alle Terme bis auf solche mit $m=\mu=M=0$. Mit $M=0$ ist auch hier die z-Richtung Symmetrieachse des Systems.

II.6 $$W_{eff} = -\frac{\varkappa^2}{r^6} - \frac{16\varkappa^2 q_{20}}{r^8} P_2(\chi_1) P_2(\cos\varphi) - \frac{16\varkappa q_{20}}{r^8} P_2(\chi_2) P_2(\cos\varphi) - \frac{112}{3}\frac{(q_{20})^2}{r^{10}} P_2(\chi_1) P_2(\chi_2)$$

$$- \frac{1600}{21}\frac{(q_{20})^2}{r^{10}} P_2(\chi_1) P_2(\chi_2) \cdot P_2(\cos\varphi) - \frac{2304}{7}\frac{(q_{20})^2}{r^{10}} P_2(\chi_1) P_2(\chi_2) P_4(\cos\varphi)$$

$$\chi_1 := \cos\vartheta_1 \quad \chi_2 := \cos\vartheta_2 \quad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

χ_1 und χ_2 sind die Orientierungen der Moleküllängsachsen gegen die $\vec{z}$-Richtung, ausgedrückt durch die Polarwinkel ϑ_1 und ϑ_2 .

Der erste Term ist die isotrope Monopol-Monopol-Wechselwirkung, die für alle Entfernungen attraktiv ist. Die nächsten beiden in den Teilchenindices für sich jeweils asymmetrischen Terme bilden zusammen die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung. Sie kann offensichtlich positiv werden. Das geschieht dann, wenn einer der beiden Winkel verschwindet. Dagegen hat das Produkt der beiden Legendre-Polynome ein Minimum, wenn die Längsachse des einen Moleküls auf den Schwerpunkt des anderen zeigt. Da dieses wechselseitig für beide Teilchen gilt, hat die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung ein Minimum, wenn die Achsen beider Moleküle parallel zum Abstandsvektor stehen. Dieses Verhalten stimmt natürlich mit dem der allgemeinen Form der Wechselwirkung I.7 überein, wenn man beachtet, daß in der Gleichung II.6 die Parallelorientierung der Moleküle gerade die $\vec{z}$-Richtung definiert. Das gilt gleichermaßen für alle Teile von II.6.

Der vierte Term ist der isotrope Anteil der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung und identisch mit der bereits diskutierten Maier-Saupe-Wechselwirkung. Die letzten beiden Terme gehören ebenfalls zur Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung, sind aber stark anisotrop. In jedem ist die Parallelorientierung der Moleküle als ein Minimum in der Orientierungsenergie bevorzugt, dabei kann der Abstandsvektor parallel oder senkrecht zur Molekülrichtung stehen. Die weiteren Extremwerte sind Maxima. Insgesamt ergibt sich aus dem winkelabhängigen Verhalten der Wechselwirkung II.6 das folgende Bild:

Für einen festen Abstand a und einen festen Winkel ψ werden zwei Moleküle ihre Längsachsen stets parallel zueinander stellen (FIG. 2). W_{eff} hat hier ein relatives Minimum.

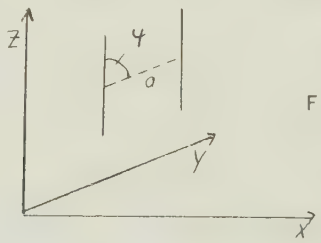


FIG. 2

Wird bei dieser vorgegebenen Einstellung der Moleküle relativ zueinander der Winkel ψ variiert, so findet man in Abhängigkeit desselben zwei Minima in der Orientierungsenergie. Sie entsprechen den Positionen in FIG. 3 und FIG. 4.

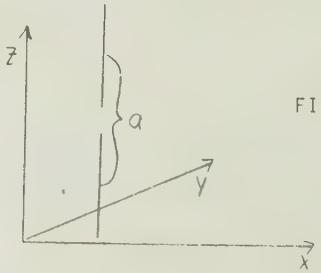


FIG. 3

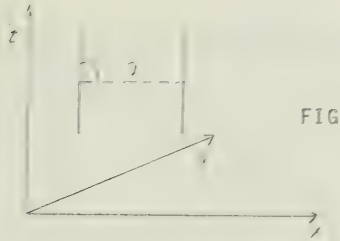


FIG. 4

Stehen die Molekülachsen parallel zum Abstandsvektor (FIG. 3), so besitzt die dazugehörige Energie ein absolutes Minimum, und zwar für alle Abstände a und alle q_{20} ($q_{20} > 0$). Dagegen ist die in FIG. 4 angegebene Position der Moleküle nur durch ein relatives Minimum in der Orientierungsenergie ausgezeichnet. Bezeichnet man die effektive Wechselwirkung für beide verschiedenen Fälle mit $W_{\parallel}$ und $W_{\perp}$, so ist bei festem Abstand b und für alle q_{20} ($q_{20} \geq 0$) stets die Ungleichung

II.7 $$W_{\parallel} < W_{\perp}$$

erfüllt.

Läßt man in beiden Gleichgewichtslagen verschiedene Schwerpunktsabstände zu, so verliert II.7 ihre Gültigkeit, was die folgende Abschätzung zeigt. Es seien c und b die Abstände parallel und senkrecht zur Molekülorientierung. Ferner sei $\frac{q_{20}}{b^3} \ll 1$, dann gilt näherungsweise:

$$|W_{\parallel}| \cdot \left(\frac{c}{b}\right)^6 \approx |W_{\perp}|$$

Sei $\frac{q_{20}}{b^3} \gg 1$, dann gilt sogar:

$$|W_{\parallel}| \cdot \left(\frac{c}{b}\right)^{10} \approx |W_{\perp}|$$

Mit einem geeigneten Abstandsverhältnis $\frac{c}{b}$ $(c \geq b)$ kann man erreichen:

II.8 $$|W_{\parallel}| << |W_{\perp}|$$

Da $W_{\parallel}$ und $W_{\perp}$ stets negativ sind, wird mit obiger Voraussetzung die Konfiguration der Moleküle senkrecht zum Abstandsvektor durch ein absolutes Minimum ausgezeichnet sein.

Bisher haben wir nur eine mögliche attraktive Wechselwirkung betrachtet. Eine realistische Beschreibung der Molekülwechselwirkung verlangt jedoch die Berücksichtigung einer repulsiven Komponente, die wir durch einen "hard-core" simulieren wollen.

Da wir es formal mit Punktteilchen zu tun haben, die attraktive Wechselwirkung wird repräsentiert durch punkthafte Multipolmomente im Schwerpunkt der eigentlichen Moleküle, würden zwei sich selbst überlassene Teilchen danach streben, ihren gegenseitigen Abstand bis auf null zu verringern. Gäbe es keine, in endlicher Entfernung einsetztende, rasch anwachsende Repulsion. Der sich im Gleichgewicht zwischen repulsiver und attraktiver Kraft einstellende Abstand wird im Rahmen einer mittleren Feldtheorie im allgemeinen durch den dem Eigenvolumen der Teilchen entsprechenden mittleren Abstand berücksichtigt. Das schließt die im Falle langgestreckter Moleküle nicht gerechtfertigte Annahme ein, daß es sich um kugelsymmetrische Teilchen handelt. Der Multipolentwicklung in Kapitel I ist zu entnehmen, daß man in jeweils der gleichen Ordnung der Entwicklung für jedes Potenzgesetz $\frac{1}{r^n}$ einer repulsiven

oder attraktiven Wechselwirkung dieselbe Orientierungswechselwirkung bekommt, da die Θ_{ln}^{L} nicht von η abhängen. Für den Grenzfall des "hard-core" wollen wir daher ein gestrecktes Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis $\Delta = \frac{c}{b}$ annehmen, sodaß der Minimalabstand zwischen zwei Molekülen parallel zur Längsachse von der Ordnung der Moleküllänge und senkrecht dazu von der Ordnung des Durchmessers ist. Zwei Teilchen, deren attraktive Wechselwirkung W_{eff} gemäß II.6 ist, und deren repulsive Wechselwirkung durch einen ellipsoidförmigen "hard-core" mit dem Achsenverhältnis Δ dargestellt wird, sind in der Gleichgewichtslage parallel orientiert, wobei sie entweder senkrecht oder parallel zum Abstandsvektor stehen. Dabei hängt die Richtung der Längsachsen zum Abstandsvektor empfindlich vom Achsenverhältnis Δ ab.
Insgesamt können wir den Schluß ziehen, daß die in FIG. 4 dargestellte Molekülkonfiguration der smektischen Ordnung entspricht, da für hinreichend langgestreckte Moleküle die Orientierungsenergie in diesem Falle ein absolutes Minimum besitzt und gleichzeitig die Bedingung II.8 erfüllt ist, die das beobachtete Gleiten der smektischen Schichten relativ zueinander erlaubt. Da in der Kombination der attraktiven van der Waals-Wechselwirkung mit einem "hard-core" ein Modell vorliegt, das als 2-Teilchen-Wechselwirkung die nematische, sowie die smektische Ordnung begünstigt, können wir nunmehr eine mittlere Feldtheorie formulieren.

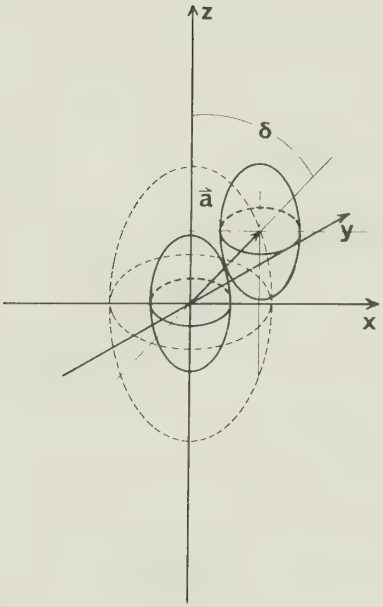
b) Einführung der Ordnungsparameter

Das Potential V_1 eines Teilchens 1 in einem mittleren Felde entsteht aus der Mittelung über die 2-Teilchen-Wechselwirkung W_{12} , welcher es infolge der Anwesenheit der Nachbarn 2 in seiner Umgebung ausgesetzt ist. Dabei ist die Selbstkonsistenzbedingung, die die statistische Gleichberechtigung aller Teilchen ausdrückt, für die 1-Teilchen-Wechselwirkung gegeben durch ein Paar sich gegenseitig bedingender Integralgleichungen.

II.9
$$\begin{cases} V_1 = \dfrac{\int W_{12}\, e^{-\beta V_2}\, dx_2}{\int e^{-\beta V_2}\, dx_2} \\ V_2 = \dfrac{\int W_{12}\, e^{-\beta V_1}\, dx_1}{\int e^{-\beta V_1}\, dx_1} \end{cases}$$

$\int \ldots dx$ bedeutet die Integration über die jeweils möglichen Konfigurationen der Teilchen. Dabei ist V die Energie pro Teilchen. x steht für die Gesamtheit der Variablen und ist durch dem Problem angepaßte Größen zu ersetzen.
Man kann sich leicht überlegen, daß man neben dem einen Freiheitsgrad der Rotation, der zur Beschreibung der nematischen Ordnungsenergie ausreicht, nur noch einen Freiheitsgrad der Translation benötigt, um auch smektische Ordnungseffekte erfassen zu können. Bilden nämlich die Längsachsen der Moleküle infolge eintretender nematischer Ordnung erst einmal eine Vorzugsrichtung in einem gegebenen System, so genügt offenbar eine Parallelverschiebung der Molekülschwerpunkte entlang der ausgezeichneten Richtung, um eine smekti-

Fig. 5



sche Ordnung herbeizuführen. Betrachten wir dazu den Idealfall der Parallelorientierung der Molekülachsen in $\vec{z}$-Richtung (FIG. 5).

Die attraktive van der Waals-Wechselwirkung bewirkt, daß zwei Moleküle einen, durch das ausgeschlossene Volumen vorgegebenen, Minimalabstand $|\vec{a}|$ einnehmen. Dieser hängt von der Position der Schwerpunkte relativ zueinander ab. Ohne Drehung der Moleküle gegeneinander wird sich der Schwerpunkt eines Moleküls relativ zu dem seines Nachbarn entlang der Oberfläche eines Ellipsoides bewegen, welches dem "hard-core" ähnlich ist, d.h., es besitzt dasselbe Achsenverhältnis Δ .

Mit Hilfe der Ellipsoidgleichung

$$\frac{X^2}{b^2} + \frac{Y^2}{b^2} + \frac{Z^2}{c^2} = 1$$

läßt sich der Abstand $|\vec{a}|$ durch den Polarwinkel ϑ

II.10 $$a = \frac{b}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \cos^2\vartheta}} \qquad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{c^2}}$$

oder durch $\vec{z}$ ausdrücken.

II.11 $$a = \sqrt{b^2 + \varepsilon^2 z^2} \qquad c \geq z \geq -c$$

Läßt man eine von der Parallelstellung abweichende Orientierung der Achsen zweier Moleküle zu, so bewegen sich die Schwerpunkte auf gestreckten Rotationsellipsoiden verschiedener Exzentrizität. Daraus ergibt sich ein effektives ausgeschlossenes Volumen, dessen Exzentrizität $\bar{\varepsilon}$ je nach Beschaffenheit der Moleküle eine von null verschiedene Größe ist. Da wir aber nicht nur den nematisch-smektischen, sondern auch den

isotrop-nematischen Phasenübergang behandeln wollen, müssen von vornherein alle Molekülorientierungen erlaubt sein. Wir werden daher weiterhin nur das effektive ausgeschlossene Volumen mit der mittleren Exzentrizität $\bar{\varepsilon}$ verwenden und schreiben:

II.12 $$a = \sqrt{b^2 + \bar{\varepsilon}^2 z^2} \qquad \bar{\varepsilon} \leq \varepsilon$$

Setzt man die Nebenbedingung II.12 in W_{eff} (II.6) ein, so bekommt man die nur auf dem Rande des ausgeschlossenen Volumens definierte Wechselwirkung, die von den Molekülorientierungen χ_1 und χ_2 und der relativen Position $|\vec{z}_1 - \vec{z}_2|$ der Schwerpunkte abhängt.

II.13 $$W_{eff} := W_{12}(\chi_1, \chi_2, |\vec{z}_1 - \vec{z}_2|)$$

Wegen des starken Abfalls der Wechselwirkung und einer durch die nächsten Nachbarn erzeugten Abschirmung gegenüber den übernächsten Nachbarn berücksichtigen wir nur den von den nächsten Nachbarn stammenden Beitrag zum mittleren Felde. Daher ist für den Mittelungsprozeß in II.9 nur die Wechselwirkung in der Form II.13 zu nehmen.

Die einzelnen Terme von $W_{12}(\chi_1, \chi_2 / \bar{z}_1 - \bar{z}_2 /)$ lauten wie folgt:

II.14
$$\begin{cases} V_{00} = -\dfrac{8C^2}{(b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2)^3} \\ V_{20} = -\dfrac{8^2 q_{20}}{(b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2)^4}\left(3\dfrac{z_{12}^2}{b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2} - 1\right) P_2(\chi_1) \\ V_{02} = -\dfrac{8^2 q_{20}}{(b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2)^4}\left(3\dfrac{z_{12}^2}{b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2} - 1\right) P_2(\chi_2) \\ V_{22} = -\dfrac{80(q_{20})^2}{(b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2)^5} P_2(\chi_1)\cdot P_2(\chi_2)\left\{\dfrac{23}{15} - \dfrac{14 z_{12}^2}{b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2} + \dfrac{18 z_{12}^4}{(b^2+\bar{\varepsilon}^2 z_{12}^2)^2}\right\} \end{cases}$$

In den folgenden Abbildungen ist der Verlauf der Wechselwirkung in Abhängigkeit vom relativen Abstand zwischen den Teilchen-Schwerpunkten dargestellt. Als Variable ist das Verhältnis $\frac{z}{C}$ des relativen Abstandes zur großen Halbachse des ausgeschlossenen Volumens gewählt. Die Werte sind jeweils für drei verschiedene Achsenverhältnisse Δ aufgetragen. χ_1 und χ_2 sind gleich 1 gesetzt.

Für alle drei Wechselwirkungsanteile, $V_{02} = V_{20}$ mit $\chi_1 = \chi_2 = 1$, zeigt sich mit wachsendem Δ die Ausprägung eines Extremwerwertes bei $\bar{z} = 0$. Bei einem kugelförmigen ausgeschlossenen Volumen, $\Delta = 1$, ist die Monopol-Monopol-Wechselwirkung V_{00} (FIG. 6), da isotrop, eine Konstante, sodaß alle Positionen der Schwerpunkte gleichberechtigt sind. Schon bei einer geringen Streckung der Längsachse bildet sich bei $\bar{z} = 0$ eine Potentialmulde heraus, da wegen des geringeren Abstandes der Zentren dort die Anziehung größer ist als bei $\bar{z} = C$.

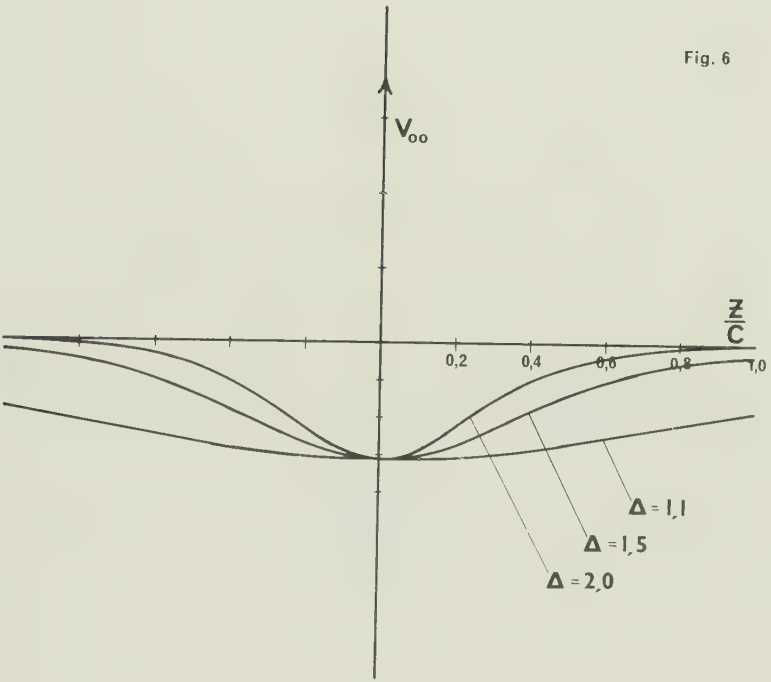


Fig. 6

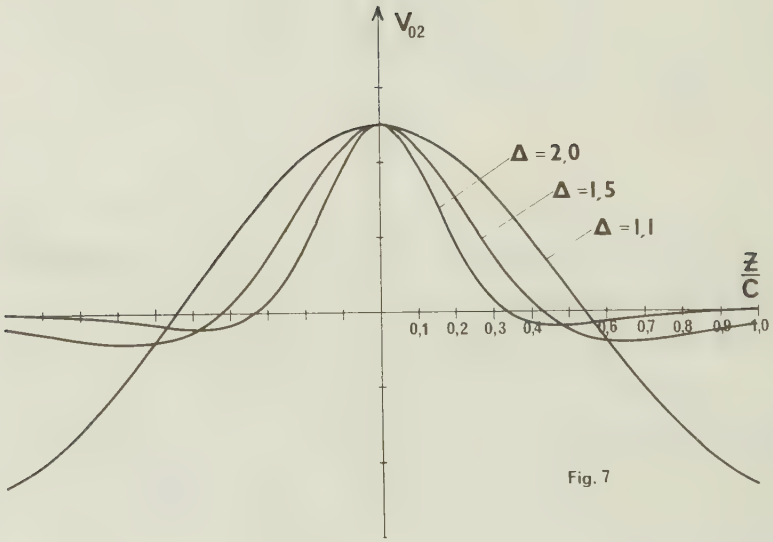


Fig. 7

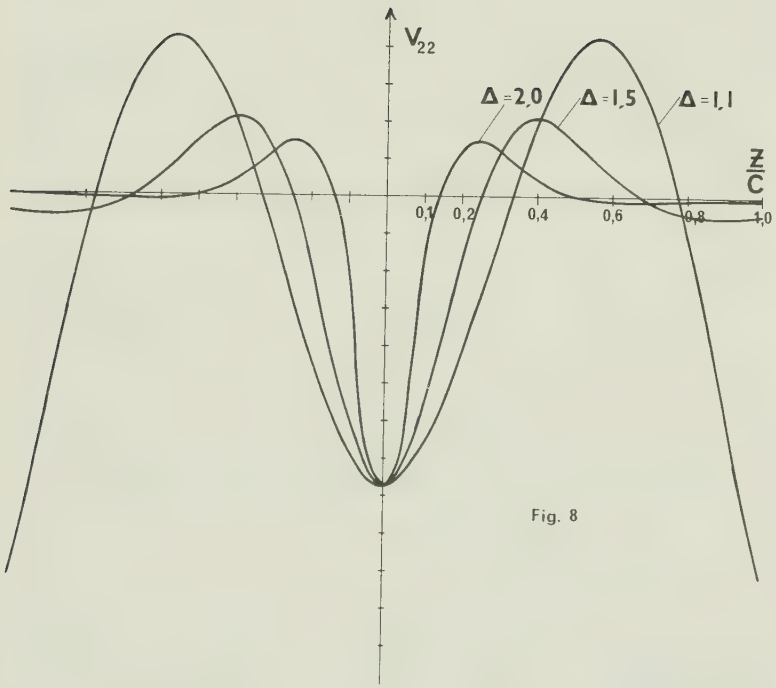


Fig. 8

Die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung V_{20} (FIG. 7) ist für alle Δ -Werte in der Umgebung von $z = 0$ abstoßend, sofern $\chi_1 = \chi_2 = 1$ ist, während das Minimum bei $z = c$ mit wachsendem Δ verschwindet. FIG. 8 läßt erkennen, daß die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung V_{22} ein absolutes Minimum bei $z = c$ mit $\Delta = 1$ besitzt, was der bevorzugten Position der Moleküle in FIG. 3 entspricht. Von der von $P_4(\cos\gamma)$ stammenden Struktur dieser Wechselwirkung verbleibt bei zunehmendem Δ im wesentlichen nur ein absolutes Minimum bei $z = 0$, während das bei $z = c$ gelegene verschwindet.

Die Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen II.9 ist gleichbedeutend mit der Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\chi, z)$.

Mit $\rho(\chi_1, z_1) = \lambda e^{-\beta V(\chi_1, z_1)}$ λ: Normierungskonstante

haben wir:

II.15 $$\rho(\chi_1, z_1) = \lambda \, e^{-\beta \int W(\chi_1, \chi_2, |z_1 - z_2|) \, \rho(\chi_2, z_2) \, d\chi_2 \, dz_2}$$

Mit der Verteilungsfunktion ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit dW gegeben, ein Teilchen im Intervall

$$z + dz \geq z_1 \geq z$$

mit der Orientierung

$$\chi + d\chi \geq \chi_1 \geq \chi$$

vorzufinden:

II.16 $$dW = \rho(\chi_1, z_1) \, d\chi_1 \, dz_1$$

In der nematischen und isotropen Phase sind die Schwerpunkte gleichverteilt, sodaß die Verteilungsfunktion nur von $\varrho(x_1)$ abhängt oder eine Konstante ist. Bei einem von null verschiedenen smektischen Ordnungsgrad kommt es je nach Stärke desselben zu ortsabhängigen Schwankungen in $\varrho(x_1, z_1)$. Da die 2-Teilchen-Wechselwirkung es den Schwerpunkten benachbarter Teilchen jedoch nur gestattet, eine Relativbewegung entlang der Oberfläche des ellipsoidförmigen ausgeschlossenen Volumens auszuführen, muß die über die Oberfläche gemittelte Verteilungsfunktion gerade derjenigen bei verschwindender smektischer Ordnung entsprechen.

Also:

II.17 $$\int_{-c}^{+c} \varrho(x,z)\,dz = \varrho_0(x)$$

Außerdem ist mit $$\chi^{-1} = \int_{-1}^{+1} dx \int_{-c}^{+c} dz\, e^{-\beta V(x,z)}$$

$$\int dW = \int_{-1}^{+1} dx \int_{-c}^{+c} dz\, \varrho(x,z) = 1$$

Wir können die Verteilungsfunktion daher in der Form

II.18 $$\varrho(x,z) = \nu\,(a_0(x) + f(x,z))$$

schreiben, wo $f(x,z)$ eine Orientierung und Position abhängige Korrektur im Falle einer smektischen Ordnung zur Verteilungsfunktion bei nematischer Ordnung liefert. Befindet sich das System im isotropen oder nematischen Zustand, so verschwindet $f(x,z)$.

Wegen II.17 muß aber auch

$$\int_{-c}^{+c} f(x,z)\,dz = c$$

erfüllt sein, sodaß wir haben:

$$\int_{-c}^{+c} \rho(x,z)\,dz = \nu \int_{-c}^{+c} a_0(x)\,dz = 2c\,\nu\,a_0(x) \qquad \nu = \frac{1}{2c}$$

Da der smektische Ordnungszustand gerade dadurch ausgezeichnet ist, daß sich bezüglich eines Teilchens die Schwerpunkte seiner Nachbarn bevorzugt bei $z=0$ aufhalten, besitzt $f(x,z)$ bei $z=0$ ein Maximum oder verschwindet. Schließlich ist $f(x,z)$ eine gerade Funktion, da es sich um zentrosymmetrische Teilchen handelt.

$$f(x,z) = f(-x,-z)$$

Wir wählen eine Testfunktion, und zwar:

$$f(x,z) := a(x)\cos\pi\frac{z}{c}$$

Dort erfüllt $\cos\pi\frac{z}{c}$ die obengenannten Eigenschaften.
Dann lautet die Verteilungsfunktion:

II.19 $$\rho(x,z) = \frac{1}{2c}\left(a_0(x) + a(x)\cos\pi\frac{z}{c}\right)$$

Daraus gewinnen wir unmittelbar die 1-Teilchen-Wechselwirkung:

II.20 $$V(x_1,z_1) = \frac{1}{2c}\int_{-c}^{+c} dz_{12}\int_{-1}^{+1} dx_2\, a_0(x_2)\, W_{eff}^{nem}(x_1,x_2,|z_{12}|)$$
$$+\frac{1}{2c}\int_{-c}^{+c} dz_{12}\int_{-1}^{+1} dx_2\, a(x_2)\, W(x_1,x_2,|z_{12}|)\cos\pi\frac{z_{12}}{c}\cdot\cos\pi\frac{z_1}{c}$$

Wie wir bereits festgestellt haben, trägt zur nematischen Ordnungsenergie nur die effektive Wechselwirkung in der

Form II.1 bei. Ihr entspricht als 1-Teilchen-Wechselwirkung der nur von z_1 abhängige Term auf der rechten Seit von II.20. Der zweite Term ist, da zusätzlich von der Ortskoordinate abhängig, mit der smektischen Ordnungsenergie zu identifizieren. Bei der Integration haben wir verwendet, daß die Wechselwirkung eine gerade Funktion von z_{12} ist,

$$\cos\pi\frac{z_2}{c} = \cos\pi\left(\frac{z_2 - z_1}{c} + \frac{z_1}{c}\right)$$

$$= \cos\pi\frac{z_{12}}{c}\cdot\cos\pi\frac{z_1}{c} + \sin\pi\frac{z_{12}}{c}\cdot\sin\pi\frac{z_1}{c}$$

sodaß $\sin\pi\frac{z_{12}}{c}$ nicht zum Integral beiträgt. Die Lösung der Gleichung II.9 ist mit II.19 zurückgeführt auf die selbstkonsistente Bestimmung der Koeffizienten $a_0(x)$ und $a(x)$; denn wir haben:

$$\text{II.21}\quad \frac{1}{2c}\left(a_0(x) + a(x)\cdot\cos\pi\frac{z}{c}\right) = \frac{e^{-\beta V(x,z)}}{\int_{-c}^{+c} dz \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,z)}}$$

Dort ist $V(x,z)$ identisch mit II.20. Die Indizes können von jetzt an fortfallen, da wir es nur noch mit einer 1-Teilchen-Wechselwirkung zu tun haben.
Man sieht sofort, daß es drei verschiedene Ordnungsparameter geben kann, und zwar:

$$\langle P_2(x)\rangle = \int_{-1}^{+1} P_2(x)\, a_0(x)\, dx = \frac{\int_{-c}^{+c} dz \int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\, e^{-\beta V(x,z)}}{\int_{-c}^{+c} dz \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,z)}}$$

$$\langle \cos \pi \frac{z}{c} \rangle = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \sigma(x)\, dx = \frac{\int_{-c}^{+c} dz \cos \pi \frac{z}{c} \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,z)}}{\int_{-c}^{+c} dz \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,z)}}$$

$$\langle P_2(x) \cos \pi \frac{z}{c} \rangle = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} P_2(x)\, \sigma(x)\, dx = \frac{\int_{-c}^{+c} dz \cos \pi \frac{z}{c} \int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\, e^{-\beta V(x,z)}}{\int_{-c}^{+c} dz \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,z)}}$$

In der Benennung der Ordnungsparameter folgen wir Maier und Saupe[1], sowie Mac Millan[2,3] und schreiben:

II.22
$$\begin{cases} \eta = \langle P_2(x) \rangle \\ \tau = \langle \cos \pi \frac{z}{c} \rangle \\ \sigma = \langle P_2(x) \cos \pi \frac{z}{c} \rangle \end{cases}$$

Nach Einführung dieser Ordnungsparameter bekommen wir als 1-Teilchen-Wechselwirkung:

II.23 $$V(x,t) \; -V_0 \Big\{ D(\bar\varepsilon)\,\tau \cos\pi\tfrac{z}{c} - q\,B(\bar\varepsilon)\,\tau\,P_2(x)\cos\pi\tfrac{z}{c}$$
$$- q\,B(\bar\varepsilon)\,\sigma\cos\pi\tfrac{z}{c} + q^2 A(\bar\varepsilon)\,\eta\,P_2(x)$$
$$+ q^2 F(\bar\varepsilon)\,\sigma\,P_2(x)\cos\pi\tfrac{z}{c}\Big\}$$

$$V_0 := \frac{16\,\varkappa^2}{b^6}$$

Dort ist $q = \frac{q_{20}}{\varkappa b^2}$ eine dimensionslose Konstante. Die Integrale $\int_{-c}^{+c} \dots dz_{12}$ sind bis auf $A(\bar\varepsilon)$ nur numerisch auswertbar. Im einzelnen heißen sie:

$$D(\bar\varepsilon) = \frac{1}{8}\int_0^{+1} \frac{\cos\pi\zeta\, d\zeta}{(1+\bar\varepsilon^2\frac{c^2}{b^2}\zeta^2)^3}$$

$$B(\bar\varepsilon) = \int_0^1 \Big(1 - 3\frac{c^2}{b^2}\frac{\zeta^2}{1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2}\Big)\frac{\cos\pi\zeta}{(1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2)^4}\, d\zeta$$

$$F(\bar\varepsilon) = 10\int_0^1 \Big\{\frac{23}{15} - 14\frac{c^2}{b^2}\frac{\zeta^2}{1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2} + 18\frac{c^4}{b^4}\frac{\zeta^4}{(1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2)^2}\Big\} \times$$
$$\frac{\cos\pi\zeta}{(1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2)^5}\, d\zeta$$

$$A(\bar\varepsilon(\Delta)) = \frac{7}{3}\int_0^1 \frac{d\zeta}{(1+\frac{c^2}{b^2}\bar\varepsilon^2\zeta^2)^5}$$

$$A(\bar\varepsilon(\Delta)) = \frac{7}{24}\Big\{\frac{1}{\Delta^8} + \frac{1}{6\Delta^6} + \frac{35}{24\Delta^4} + \frac{35}{16\Delta^2} + \frac{35}{16}\frac{\arctan\sqrt{\Delta^2-1}}{\sqrt{\Delta^2-1}}\Big\}$$

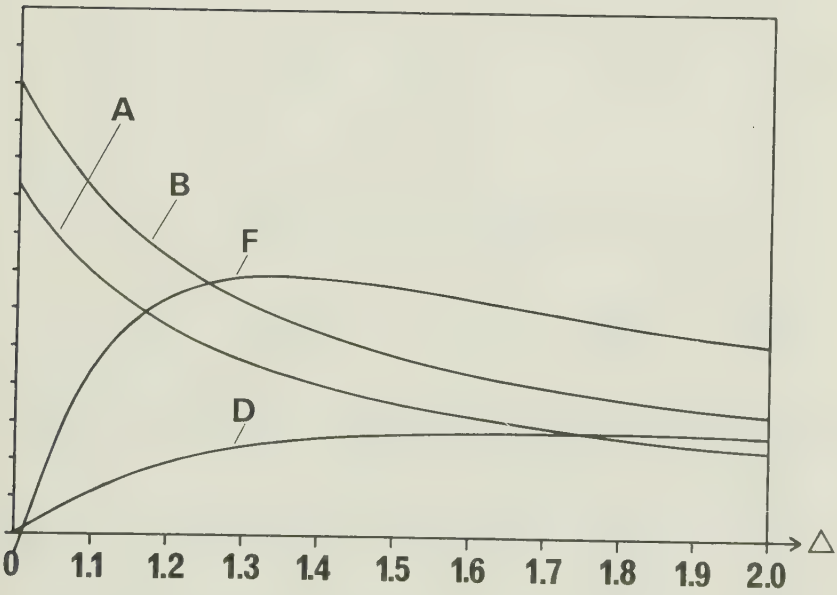
Die obenstehenden Integrale sind in FIG. 9 als Funktion des Achsenverhältnisses $\Delta = \frac{c}{b}$ dargestellt. Die Benennungen sind so gewählt, daß die im Potential II.23 vorkommenden Koeffizienten positive Größen sind. $V_0 \cdot A(\bar{\varepsilon})$ ist die Energie eines Teilchens im Zentrum des ausgeschlossenen Volumens mit der Exzentrizität $\bar{\varepsilon}$, auf dessen Oberfläche die Nachbarteilchen gleichförmig verteilt sind. Die Energie nimmt dabei monoton mit größer werdenem Achsenverhältnis ab.

$V_0 \, D(\bar{\varepsilon})$ ist die gemittelte Monopol-Monopol-Wechselwirkung. Sie verschwindet bei $\Delta = 1$ und nimmt dann monoton zu, um mit $\Delta \gg 1$ wieder zu fallen. Dieses Verhalten entspricht dem Umstand, daß eine isotrope Wechselwirkung bei kugelförmigem ausgeschlossenem Volumen zu keiner anisotropen Abstandsverteilung führen kann; das wird erst durch die Streckung der Längsachse in zunehmendem Maße ermöglicht. Der Abfall bei größerem Δ erklärt sich hier wie bei allen Koeffizienten aus der mit der Vergrößerung des ausgeschlossenen Volumens verbundenen Abnahme der Teilchenzahl pro Volumeneinheit.

$-V_0 \cdot B(\bar{\varepsilon})$ ist die überall positive, gemittelte Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung. Sie wirkt daher der smektischen Ordnung entgegen. Dieses Verhalten rührt davon her, daß die dazugehörige 2-Teilchen-Wechselwirkung eine Orientierung der Molekülläng sachsen parallel zum Abstandsvektor verursacht.

$V_0 \cdot F(\bar{\varepsilon})$ ist die gemittelte Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung. Sie verhindert für $\Delta \approx 1$ eine smektische Ordnung, was darauf zurückzuführen ist, daß die dazugehörige 2-Teilchen-Wechselwirkung bei diesen Δ-Werten ebenfalls die Orientierung der Längsachsen parallel zum Abstandsvektor begünstigt.

Fig. 9



Die 1-Teilchen-Wechselwirkung $V(\chi, z)$ (II.23) ist eine Funktion von 2 Variablen, wobei ihre Gestalt durch zwei Energieparameter, q und $\bar{\varepsilon}$, bestimmt ist. Das Quadrupolmoment reguliert die Stärke der attraktiven, anisotropen van der Waals-Wechselwirkung, während die Exzentrizität des mittleren ausgeschlossenen Volumens die repulsive, durch einen "hard-core" realisierte, Wechselwirkung repräsentiert. Mit der Einführung eines der Molekülgestalt angepaßten ausgeschlossenen Volumens werden sterische Nahordnungseffekte zugelassen, denen die smektische Phasenordnung offenbar ihre Existenz verdankt. Im Grenzfall verschwindender anisotroper Wechselwirkung, $q = 0$, ist die mögliche smektische Ordnung ($\tau \neq 0$) ausschließlich auf sterische Nahordnung zurückzuführen; denn die Wechselwirkung II.23 reduziert sich auf:

II.24 $$V(\zeta) = -\frac{16\varkappa^2}{6^6} D(\bar{\varepsilon})\,\tau \cos\pi\zeta \qquad \zeta := \frac{z}{c}$$

Die 1-Teilchen-Wechselwirkung enthält formal das Mac Millan-Modell( ). Mit $q \to \infty$ geht II.23 über in:

II.25 $$V(\chi, \zeta) = -V_0 q^2 \{ A(\bar{\varepsilon})\,\eta\, P_2(\chi) + F(\bar{\varepsilon})\,\sigma\, P_2(\chi) \cos\pi\zeta \}$$

Schließlich erhalten wir im wesentlichen das Maier-Saupe-Modell zurück, wenn wir nur ein kugelförmiges ausgeschlossenes Volumen zulassen:

II.26 $$V(\chi) \approx -V_0 q^2 A(0)\,\eta\, P_2(\chi)$$

Die Gesamtheit der selbstkonsistenten Lösungen der Ordnungsparameter II.22, sowie ihr durch die Energieparameter bestimmtes Verhalten ist der freien Energie

II.27 $$\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) = -\frac{1}{2}U - kT\ln Z \qquad Z = \int_{-1}^{+1} d\chi \int_{-1}^{+1} d\zeta\, e^{-\beta V(\chi,\zeta)}$$

$$U = -V_0\left(q^2 A\eta^2 + D\tau^2 + q^2 F\sigma^2 - 2q B\sigma\tau\right)$$

und ihren entsprechenden Anleitungen zu entnehmen.

III. Die Landau-Entwicklung der freien Energie

Die bekannte Landau-Theorie der Phasenübergänge[9] besteht in einer Entwicklung der freien Energie nach Potenzen der Ordnungsparameter, wobei im allgemeinen solche bis zur 4. Ordnung ausreichend sind. Wir werden ein Verfahren benutzen, das es gestattet, die Landau-Entwicklung bei vorgegebener 1-Teilchen-Wechselwirkung bis zu jeder gewünschten Ordnung mit bestimmten Koeffizienten anzugeben. Dabei ist auch die Zahl der Ordnungsparameter beliebig. Da die Symmetrieeigenschaften des Systems in der 1-Teilchen-Wechselwirkung enthalten sind, erhält man in der Landau-Entwicklung unmittelbar die in der jeweiligen Potenz möglichen Kopplungen zwischen verschiedenen Ordnungsparametern.

Naturgemäß kann die Landau-Theorie nur einen quantitativen Lösungsüberblick geben; zumal dann, wenn das System mehrere Phasenübergänge zuläßt. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß diese Entwicklung als endliche Potenzreihe nur in der Nähe des Phasenzustandes mit der höchsten Symmetrie gilt. Dieser entspricht hier die isotrope Phase, sodaß weitere Phasenübergänge, wie zum Beispiel der nematisch-smektische Phasenübergang, ebenfalls in der Nähe der isotropen Phase liegen müssen. Die qualitativen Aussagen der Landau-Theorie sind jedoch von großem Wert für die nachfolgenden numerischen Rechnungen, da diese durch die Kenntnis der möglichen selbstkonsistenten Lösungen und der Art der Phasenübergänge erheblich erleichtert werden.
Das allgemeinste thermodynamische Potential erhält man aus der freien Energie bei Zulassung äußerer Felder.
Mit

$$V(x,\zeta) = -(\tilde{A}\eta + H_\eta)P_2(x) - (\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma + H_\tau)\cos\pi\zeta$$
$$-(\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau + H_\sigma)\cdot P_2(x)\cos\pi\zeta$$

bekommt man:

III.1 $$\mathcal{F}(\eta,\sigma,\tau;H_\eta,H_\tau,H_\sigma,T) = -\frac{1}{2}U + H_\eta\cdot\eta + H_\tau\tau + H_\sigma\sigma$$
$$-kT\ln\int_{-1}^{+1}dx\int_{-1}^{+1}d\zeta\, e^{-\beta V(x,\zeta)}$$

$$\tilde{A} := V_0 q^2 A(\tilde{\varepsilon}),\quad \tilde{B} := V_0 q B(\tilde{\varepsilon}),\quad \tilde{D} := V_0 D(\tilde{\varepsilon}),\quad \tilde{F} := V_0 q^2 F(\tilde{\varepsilon})$$

Die Selbstkonsistenzbedingungen für die Ordnungsparameter lassen sich in der Form III.2 schreiben:

$$\text{III.2} \quad \begin{cases} \eta = L_1\left(\frac{\tilde{A}\eta + H_\eta}{kT}, \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma + H_\tau}{kT}, \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau + H_\sigma}{kT}\right) \\ \tau = L_2\left(\frac{\tilde{A}\eta + H_\eta}{kT}, \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma + H_\tau}{kT}, \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau + H_\sigma}{kT}\right) \\ \sigma = L_3\left(\frac{\tilde{A}\eta + H_\eta}{kT}, \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma + H_\tau}{kT}, \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau + H_\sigma}{kT}\right) \end{cases}$$

Durch III.2 sind die Gleichgewichtswerte der Ordnungsparameter gegeben, die Funktion der Felder und der Temperatur sind. Damit sind die Felder gerade die konjugierten Variablen zu den entsprechenden Ordnungsparametern.

$$\text{III.3} \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta} = H_\eta \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \tau} = H_\tau \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = H_\sigma$$

Löst man das Gleichungssystem III.2 nach den Feldern auf, so hängen die inversen Funktionen $\mathcal{L}$ nur noch von den Ordnungsparametern ab.

$$\text{III.4} \quad \begin{aligned} H_\eta &= -\tilde{A}\eta + kT\mathcal{L}_1(\eta, \tau, \sigma) \\ H_\tau &= -\tilde{D}\tau + kT\mathcal{L}_2(\eta, \tau, \sigma) \\ H_\sigma &= -\tilde{F}\sigma + kT\mathcal{L}_3(\eta, \tau, \sigma) \end{aligned}$$

Mit Hilfe von III.4 können die Felder in III.1 eliminiert werden, und wir finden als freie Energie:

III.5 $$\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) = \frac{1}{2}U + kT\eta\mathcal{L}_1(\eta,\tau,\sigma) + kT\tau\mathcal{L}_2(\eta,\tau,\sigma)$$
$$+kT\mathcal{L}_3(\eta,\tau,\sigma) - kT\ln\int_{-1}^{+1}dx\int_{-1}^{+1}d\zeta\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x)+\mathcal{L}_2\cos\pi\zeta+\mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}$$

Die Differentiation von III.5 nach den Ordnungsparametern ergibt unmittelbar die konjugierten Felder in der Form III.4. So kann man andererseits bei bekannten Funktionen $\mathcal{L}_{1,2,3}(\eta,\tau,\sigma)$ durch Integration von III.4 die freie Energie $\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T)$ bekommen, wobei sich die $\mathcal{L}_{1,2,3}(\eta,\tau,\sigma)$ leicht aus einer Potenzreihenentwicklung der Verteilungsfunktion

$$Z = \int_{-1}^{+1}dx\int_{-1}^{+1}d\zeta\, e^{-\beta V(x,\zeta)}$$

bestimmen lassen.

Wir führen die Entwicklung bis zur 4. Potenz in $V(x,\zeta)$ aus.

$$Z = \int_{-1}^{+1}dx\int_{-1}^{+1}d\zeta\, e^{-\beta V(x,\zeta)} \approx \int_{-1}^{+1}dx\int_{-1}^{+1}d\zeta\left(1-\beta V+\frac{1}{2}\beta^2V^2-\frac{1}{6}\beta^3V^3+\frac{1}{24}\beta^4V^4\right)$$

Mit

$$\int_{-1}^{+1}\cos^2\pi\zeta\,d\zeta = 1 \qquad \int_{-1}^{+1}\cos^4\pi\zeta\,d\zeta = \frac{3}{4}$$

$$\int_{-1}^{+1}P_2(x)^2dx = \frac{2}{5} \qquad \int_{-1}^{+1}P_2(x)^3dx = \frac{4}{35} \qquad \int_{-1}^{+1}P_2(x)^4dx = \frac{6}{35}$$

finden wir:

$$\int_{-1}^{+1} dx \int_{-1}^{+1} d\zeta = 4$$

$$\int_{-1}^{+1} dx \int_{-1}^{+1} d\zeta \, V(x,\zeta) = 0$$

$$\int_{-1}^{+1} dx \int_{-1}^{+1} d\zeta \, V(x,\zeta)^2 = \frac{4}{5} A_0^2 + 2 D_0^2 + \frac{2}{5} F_0^2$$

$$\int_{-1}^{+1} dx \int_{-1}^{+1} d\zeta \, V(x,\zeta)^3 = -\frac{8}{35} A_0^2 - \frac{12}{35} A_0 F_0^2 - \frac{12}{5} A_0 D_0 F_0$$

$$\int_{-1}^{+1} dx \int_{-1}^{+1} d\zeta \, V(x,\zeta)^4 = \frac{12}{35} A_0^4 + \frac{3}{2} B_0^4 + \frac{9}{70} F_0^4 + \frac{12}{5} A_0^2 B_0^2$$
$$+ \frac{36}{35} A_0^2 F_0^2 + \frac{9}{5} B_0^2 F_0^2 + \frac{48}{35} A_0^2 B_0 F_0 + \frac{12}{35} B_0 F_0^3$$

Dort sind:

$$A_0 = \tilde{A}\eta + H_\eta \qquad D_0 = \hat{D}\tau - \tilde{B}\sigma + H_\tau \qquad F_0 = \hat{F}\sigma - \tilde{B}\tau + H_\sigma$$

Damit ist die Verteilungsfunktion:

$$Z = 4 + \frac{2}{5}\beta^2 A_0^2 + \beta^2 D_0^2 + \frac{1}{5}\beta^2 F_0^2 + \frac{4}{105}\beta^3 A_0^3 + \frac{2}{35}\beta^3 A_0 F_0^2$$
$$+ \frac{2}{5}\beta^3 A_0 D_0 F_0 + \frac{1}{70}\beta^4 A_0^4 + \frac{1}{16}\beta^4 D_0^4 + \frac{3}{560}\beta^4 F_0^4$$
$$+ \frac{1}{10}\beta^4 A_0^2 D_0^2 + \frac{3}{70}\beta^4 A_0^2 F_0^2 + \frac{3}{40}\beta^4 D_0^2 F_0^2 + \frac{2}{35}\beta^4 A_0^2 D_0 F_0$$
$$+ \frac{1}{70}\beta^4 D_0 F_0^3$$

Die Ordnungsparameter sind die logarithmischen Ableitungen der Verteilungsfunktion nach den Feldern.

III.6
$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H_\eta}\ln Z \\ \tau = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H_\tau}\ln Z \\ \sigma = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H_\sigma}\ln Z \end{cases}$$

Wir setzen $Z = 4(1+x)$ und entwickeln $\ln Z$:

$$\ln Z = \ln 4(1+x) \approx \ln 4 + x - \frac{x^2}{2}$$

$$\ln Z - \ln 4 = \frac{1}{10}\beta^2 A_0^2 + \frac{1}{4}\beta^2 D_0^2 + \frac{1}{20}\beta^2 F_0^2 + \frac{1}{105}\beta^3 A_0^3$$
$$+\frac{1}{70}\beta^3 A_0 F_0^2 + \frac{1}{10}\beta^3 A_0 D_0 F_0 - \frac{1}{700}\beta^4 A_0^4 - \frac{1}{64}\beta^4 D_0^4$$
$$+\frac{1}{70\cdot 160}\beta^4 F_0^4 + \frac{1}{175}\beta^4 A_0^2 F_0^2 + \frac{1}{160}\beta^4 D_0^2 F_0^2$$
$$+\frac{1}{70}\beta^4 A^2 D_0 F_0 + \frac{1}{280}\beta^4 D_0 F_0^3$$

Gemäß III.2 und III.6 haben wir:

III.7a
$$L_1\left(\frac{\hat{A}\eta + H_\eta}{4T}, \frac{\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau}{4T}, \frac{\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma}{4T}\right) =$$
$$\frac{1}{5}\beta(\hat{A}\eta + H_\eta) + \frac{1}{35}\beta^2(\hat{A}\eta + H_\eta)^2 - \frac{1}{175}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)^3$$
$$+\frac{1}{70}\beta^2(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^2 + \frac{1}{10}\beta^2(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)$$
$$+\frac{2}{175}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^2$$
$$+\frac{1}{35}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)$$

III.7b $$L_2\left(\frac{\hat{A}\eta + H_\eta}{\kappa T}, \frac{\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau}{\kappa T}, \frac{\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma}{\kappa T}\right) =$$

$$\frac{1}{2}\beta(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau) + \frac{1}{10}\beta^2(\hat{A}\eta + H_\eta)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)$$

$$-\frac{1}{16}\beta^3(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)^3 + \frac{1}{80}\beta^3(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^2$$

$$+\frac{1}{70}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)^2(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma) + \frac{1}{280}\beta^3(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^3$$

III.7c $$L_3\left(\frac{\hat{A}\eta + H_\eta}{\kappa T}, \frac{\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau}{\kappa T}, \frac{\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma}{\kappa T}\right) =$$

$$\frac{1}{10}\beta(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma) + \frac{1}{2800}\beta^3(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^3$$

$$+\frac{1}{35}\beta^2(\hat{A}\eta + H_\eta)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\tau) + \frac{1}{10}\beta^2(\hat{A}\eta + H_\eta)(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)$$

$$+\frac{2}{175}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)^2(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma) + \frac{1}{80}\beta^3(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)^2(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)$$

$$+\frac{1}{70}\beta^3(\hat{A}\eta + H_\eta)^2(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau) + \frac{3}{280}\beta^3(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau)(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma)^2$$

Dieses Gleichungssystem kann im Prinzip nach den Feldern H_η, H_τ und H_σ aufgelöst werden, woraus anschließend durch Integration die freie Energie ermittelt werden kann. Ein solches Vorgehen ist jedoch sehr umständlich. Da die Funktionen $L_{1,2,3}$ genau wie die Felder Polynome sind, bietet sich ein Koeffizientenvergleich an. Die freie Energie ist als Ergebnis der Integration der Felder ein Polynom 4. Ordnung in den

Ordnungsparametern. Daher kann man einen Ansatz mit zunächst allgemeinen Koeffizienten machen.

III.8 $$\beta\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) = -\frac{1}{2}\hat{A}\eta^2 - \frac{1}{2}\hat{D}\tau^2 - \frac{1}{2}\hat{F}\sigma^2 + \hat{B}\sigma\tau$$
$$+ A_1\eta^2 + A_2\eta^3 + A_3\eta^4 + D_1\tau^2 + D_2\tau^4 + F_1\sigma^2$$
$$+ F_2\sigma^4 + B_1\eta\sigma^2 + B_2\eta\tau\sigma + E_1\eta^2\sigma^2 + E_2\eta^2\tau^2$$
$$+ E_3\sigma^2\tau^2 + E_4\sigma^3\tau + E_5\eta^2\sigma\tau$$

Die allgemeinste Form der freien Energie enthält alle, in jeder Ordnung möglichen Kopplungen der Ordnungsparameter. In II.8 sind bereits die Potenzen fortgelassen, deren Koeffizienten verschwinden, da die entsprechenden Kombinationen nicht in den Funktionen $L_{1,2,3}$ vorkommen. Dazu gehören zum Beispiel alle ungeraden Potenzen von τ und σ alleine. Die Differentiation von III.8 nach den Ordnungsparametern liefert:

III.9a $$\beta(\hat{A}\eta + H_\eta) = 2A_1\eta + 3A_2\eta^2 + 4A_3\eta^3 + B_1\sigma^2$$
$$+ B_2\tau\sigma + 2E_1\eta\sigma^2 + 2E_2\eta\tau^2 + 2E_5\eta\sigma\tau$$

III.9b $$\beta(\hat{F}\sigma - \hat{B}\tau + H_\sigma) = 2F_1\sigma + 4F_2\sigma^3 + 2B_1\eta\sigma$$
$$+ B_2\eta\tau + 2E_1\eta^2\sigma + 2E_3\sigma\tau^2 + 3E_4\sigma^2\tau^2 + E_5\eta^2\tau$$

III.9c $$\beta(\hat{D}\tau - \hat{B}\sigma + H_\tau) = 2D_1\tau + 4D_2\tau^3 + B_2\eta\sigma$$
$$+ 2E_2\eta^2\tau + 2E_3\sigma^2\tau + E_4\sigma^3 + E_5\eta^2\sigma$$

Ersetzt man die Felder in den Gleichungen III.7a-c durch die Polynome III.9a-c, so erhält man ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten in III.8.

$$\eta = \frac{1}{5}\left(2A_1\eta + 3A_1\eta^2 + 4A_3\eta^3 + B_1\sigma^2 + B_2\tau\sigma + 2E_1\eta\sigma^2 + 2E_2\eta\tau^2 + 2E_5\eta\sigma\tau\right) + \frac{1}{35}\left(4A_1^2\eta^2 + 12A_1A_2\eta^3 + 4A_1B_1\eta\sigma^2 + 4A_1B_2\eta\tau\sigma\right) + \frac{1}{70}\left(4F_1^2\sigma^2 + 8F_1B_1\eta\sigma^2 + 4F_1B_2\eta\tau\sigma\right) + \frac{1}{10}\left(4D_1F_1\tau\sigma + 4D_1B_1\eta\tau\sigma + 2D_1B_2\eta\tau^2 + 2B_2F_1\eta\sigma^2\right) - \frac{8}{175}A_1^3\eta^3 + \frac{16}{175}F_1^2A_1\sigma^2\eta + \frac{8}{35}A_1F_1D_1\eta\tau\sigma$$

$$\tau = \frac{1}{2}\left(2D_1\tau + 4D_2\tau^3 + B_1\eta\sigma + 2E_2\eta^2\tau + 2E_3\tau\sigma^2 + E_4\sigma^3 + E_5\eta^2\sigma\right) + \frac{1}{10}\left(4A_1F_1\eta\sigma + 4A_1B_1\eta^2\sigma + 2A_1B_2\eta^2\tau + 6A_2F_1\eta^2\sigma + 2B_1F_1\sigma^3 + 2B_2F_1\tau\sigma^2\right) - \frac{1}{2}D_1^3\tau^3 + \frac{1}{10}F_1^2D_1\sigma^2\tau + \frac{4}{35}A_1^2F_1\eta^2\sigma + \frac{1}{35}F_1^3\sigma^3$$

$$\sigma = \frac{1}{10}(2E_1\sigma + 4E_2\sigma^3 + 2B_1\eta\sigma + B_2\eta\tau + 2E_1\eta^2\sigma$$
$$+ 2E_3\tau^2\sigma + 3E_4\tau\sigma^2 + E_5\eta^2\tau) + \frac{1}{35}(4A_1E_1\eta\sigma$$
$$+ 4A_1B_1\eta^2\sigma + 2A_1B_2\eta^2\tau + 6A_2F_1\eta^2\sigma + 2B_1F_1\sigma^3$$
$$+ 2B_2F_1\tau\sigma^2) + \frac{1}{10}(4A_1D_1\eta\tau + 2A_1B_2\eta^2\sigma$$
$$+ 6A_2D_1\eta^2\tau + 2B_1D_1\tau\sigma^2 + 2D_1B_2\tau^2\sigma)$$
$$+ \frac{1}{350}F_1^3\sigma^3 + \frac{16}{175}A_1^2F_1\eta^2\sigma + \frac{1}{10}D_1^2F_1\tau^2\sigma$$
$$+ \frac{4}{35}A_1^2D_1\eta^2\tau + \frac{3}{35}F_1^2D_1\sigma^2\tau$$

Schließlich ist die freie Energie:

III.10
$$\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) = \frac{1}{2}(5\kappa T - \hat{A})\eta^2 - \frac{25}{21}\kappa T\eta^3 + \frac{425}{196}\kappa T\eta^4$$
$$+ \frac{1}{2}(2\kappa T - \hat{D})\tau^2 + \frac{1}{4}\kappa T\tau^4 + \hat{B}\sigma\tau + \frac{1}{2}(10\kappa T - \hat{F})\sigma^2$$
$$+ \frac{825}{196}\kappa T\sigma^4 - \frac{50}{7}\kappa T\eta\sigma^2 - 10\kappa T\eta\tau\sigma + \frac{1275}{49}\kappa T\eta^2\sigma^2$$
$$+ 5\kappa T\eta^2\tau^2 + \frac{25}{2}\kappa T\sigma^2\tau^2 + \frac{50}{7}\kappa T\sigma^3\tau + \frac{100}{7}\kappa T\eta^2\sigma\tau$$

Hier ist $\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T)$ allerdings nur bis auf eine Funktion bestimmt, die nur von der Temperatur abhängt und der freien Energie der isotropen Phase entspricht.

Die Gleichgewichtswerte der Ordnungsparameter erhalten wir durch Nullsetzen der 1. Ableitungen.

III.11a $$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta} = 0 = (5\kappa T - \hat{A})\eta - \frac{25}{7}\kappa T\eta^2 + \frac{425}{49}\kappa T\eta^3 - \frac{50}{7}\kappa T\sigma^2 - 10\kappa T\tau\sigma + \frac{2550}{49}\kappa T\eta\sigma^2 + 10\kappa T\eta\tau^2 + \frac{200}{7}\kappa T\eta\sigma\tau$$

III.11b $$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \tau} = 0 = (2\kappa T - \hat{D})\tau + 4\kappa T\tau^3 + \hat{B}\sigma - 10\kappa T\eta\sigma + 10\kappa T\eta^2\tau + 25\kappa T\tau\sigma^2 + \frac{50}{7}\kappa T\sigma^3 + \frac{100}{7}\kappa T\eta^2\sigma$$

III.11c $$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = 0 = (10\kappa T - \hat{F})\sigma + \hat{B}\tau + \frac{825}{49}\kappa T\sigma^3 - \frac{100}{7}\kappa T\eta\sigma - 10\kappa T\eta\tau + \frac{2550}{49}\kappa T\eta^2\sigma + 25\kappa T\sigma\tau^2 + \frac{150}{7}\kappa T\tau\sigma^2 + \frac{100}{7}\kappa T\eta^2\tau$$

Das Gleichungssystem III.11 besitzt drei Lösungen, die verschiedene Zustände des Systems beschreiben.
Eine triviale Lösung besteht aus :

$$\eta = \tau = \sigma = 0$$

Sie entspricht dem isotropen Phasenzustand. Es liegt weder eine Ordnung der Schwerpunkte noch eine Orientierungsordnung vor.
Eine weitere Lösung ist gegeben durch

$$\tau = \sigma = 0 \qquad \eta \neq 0$$

Sie entspricht dem nematischen Phasenzustand, mit der Gleichung

$$0 = 5KT - \bar{A} - \frac{25}{7} \mu T \eta + \frac{425}{49} KT\eta^2$$

für den Gleichgewichtswert von η.

Die dritte Lösung beschreibt den smektischen Phasenzustand. Dabei sind alle drei Ordnungsparameter von null verschieden.

$$\eta \neq 0 \quad , \quad \tau \neq 0 \quad , \quad \sigma \neq 0$$

Weitere Lösungen, insbesondere solche mit $\sigma = 0$, $\tau \neq 0$ und $\sigma \neq 0$, $\tau = 0$, gibt es nicht. Bei einsetzender smektischer Phasenordnung werden τ und σ stets gleichzeitig von null verschieden, oder sie sind in der nematischen oder isotropen Phase gleichzeitig null. Zur Ermittelung der Gleichgewichtswerte der Ordnungsparameter in der smektischen Phase ist das Gleichungssystem III.11 zu entkoppeln.

Neben der 1. Ableitung, die die Gleichgewichtslösungen liefern, müssen auch die 2. Ableitungen der freien Energie nach den Ordnungsparametern untersucht werden, durch welche die Stabilitätsbedingungen gegeben sind. Dazu müssen die Funktionaldeterminante

$$\frac{\partial(H_\eta, H_\tau, H_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, \sigma)}$$

und ihre Hauptminoren positiv sein.

III.12a
$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta \partial \tau} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta \partial \sigma} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \eta} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \sigma} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \eta} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \tau} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} \end{vmatrix} > 0$$

III.12b $$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta \partial \tau} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \eta} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} \end{vmatrix} > 0 \qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \sigma} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \sigma} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} \end{vmatrix} > 0$$

III.12c $$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} > 0 \qquad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} > 0 \qquad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} > 0$$

Diese sechs Ungleichungen müssen für jeweils jede der drei Lösungen erfüllt sein. Ist eine von ihnen nicht erfüllt, so ist die Stabilitätsbedingung für die betreffende Lösung verletzt. Die Nullstellen der Determinanten entsprechen der Unterkühlungs- und Überhitzungstemperatur der jeweiligen Phase, wobei diese noch von den Parametern q und $\bar{\varepsilon}$ abhängen. Für den Fall der isotropen Phase lassen sich die Stabilitätsbedingungen sofort angeben. Wir haben:

$$\begin{vmatrix} 5\kappa T - \hat{A} & 0 & 0 \\ 0 & 2\kappa T - \hat{D} & \hat{B} \\ 0 & \hat{B} & 10\kappa T - \hat{F} \end{vmatrix} > 0$$

Daraus bekommen wir zwei Gleichungen, deren Nullstellen die Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase geben.
Diese sind:

III.13a $$5\kappa T - \hat{A} = 0 \qquad \text{b.} \quad (2\kappa T - \hat{D})(10\kappa T - \hat{F}) - \hat{B}^2 = 0$$

Die Bedingungen $2KT - \tilde{D} > 0$ und $10KT - \tilde{F} > 0$ sind bei kleineren Temperaturen verletzt als

$$(2KT - \tilde{D})(10KT - \tilde{F}) - \tilde{B}^2 > 0 \,,$$

sodaß die letztere Ungleichung die stärkere Bedingung stellt. Die Unterkühlungstemperaturen der isotropen Phase sind somit:

III.14 $$T_1 = \frac{q^2 A(\xi) V_0}{5K}$$

III.15 $$T_2 = \frac{V_0}{2K}\left\{\frac{q^2 F(\xi) + 5D(\xi)}{10} + \sqrt{q^2\frac{B(\xi)^2 - D(\xi)F(\xi)}{5} + \left(\frac{q^2F(\xi)+5D(\xi)}{10}\right)^2}\right\}$$

Hier kommt KT_2 offenbar die Rolle der smektischen Kondensationsenergie zu, während KT_1 die nematische Kondensationsenergie ist. Die jeweils größere Kondensationsenergie von beiden entscheidet, ob die untere Stabilitätsgrenze der isotropen Phase durch T_1 oder T_2 gebildet wird. Die Stabilitätsgrenzen der anderen Lösungen können nur mit Hilfe der numerisch aus den selbstkonsistenten Gleichungen errechneten Gleichgewichtswerten der Ordnungsparameter gewonnen werden, was im nächsten Abschnitt geschehen wird.

Wie bereits aus der Theorie von Maier und Saupe bekannt, ist der isotrop-smektische Phasenübergang von 1. Art. Dasselbe erwarten wir auch für den isotrop-smektischen Phasenübergang,

da hier η gleichzeitig mit τ und σ von null verschieden wird. Da jedoch τ und σ nur gerade Potenzen bilden, scheint ein kontinuierlicher nematisch-smektischer Phasenübergang möglich zu sein. Eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts ist ebenfalls nur auf numerischem Wege möglich und wird entsprechend im nächsten Abschnitt vorgenommen.

IV. Die numerische Behandlung und Diskussion der Lösungen

Die in den Selbstkonsistenzgleichungen II.22 auftretenden Integrale lassen sich auf 1-dimensionale zurückführen, wodurch die numerische Rechnung wesentlich erleichtert wird. Unter Verwendung der modifizierten Besselfunktionen I_0 und I_1 (siehe Anhang) heißen die Gleichungen:

IV.1a
$$\eta = \frac{\int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_0(f(x))}{\int_{-1}^{+1} dx\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_0(f(x))}$$

IV.1b
$$\tau = \frac{\int_{-1}^{+1} dx\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_1(f(x))}{\int_{-1}^{+1} dx\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_0(f(x))}$$

IV.1c
$$\sigma = \frac{\int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_1(f(x))}{\int_{-1}^{+1} dx\, e^{\beta \bar{A} \eta P_2(x)}\, I_0(f(x))}$$

Dort ist: $f(x) := \{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma + (\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau) P_2(x)\}\beta$

Die obigen Integrationen werden mit vorgegebenen Anfangswerten von η, τ und σ numerisch ausgeführt, wobei durch ein Iterationsverfahren die Selbstkonsistenz schrittweise verbessert wird, bis die Werte der Ordnungsparameter einen relativen Fehler von weniger als 0,1 % erreicht haben. Bei festem q und $\bar{\varepsilon}$ erhält man aus IV.1 unmittelbar den Temperaturgang der Ordnungsparameter. Mit der zusätzlichen Variation von q und $\bar{\varepsilon}$ bekommt man durch Einsetzen der Zahlenwerte in die freie Energie und ihre in analytischer Form vorliegenden Ableitungen die Gleichgewichtstemperatur als Funktion von q und $\bar{\varepsilon}$, sowie die Stabilitätsgrenzen.

Die Gleichgewichtstemperatur zwischen zwei Phasen ist bestimmt durch die Gleichheit der zu den jeweiligen Zuständen gehörenden freien Energien. Wie haben es hier mit drei Koexistenzbedingungen zu tun. Diese sind:

IV.2
$$\begin{cases} \text{isotrop-nematisch:} & \mathcal{F}(0,T) = \mathcal{F}(\eta,T) \\ \text{isotrop-smektisch:} & \mathcal{F}(0,T) = \mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) \\ \text{nematisch-smektisch:} & \mathcal{F}(\eta,T) = \mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) \end{cases}$$

Hier sind die Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur durch ihre Gleichgewichtswerte zu ersetzen. Mit $H_\eta = H_\tau = H_\sigma = 0$ kann daher die freie Energie in der Form II.27 verwandt werden.

$$\mathcal{F}(\eta,\tau,\sigma,T) = \frac{1}{2}\tilde{A}\eta^2 + \frac{1}{2}\tilde{D}\tau^2 + \frac{1}{2}\tilde{F}\sigma^2 - \tilde{B}\sigma\tau - kT \ln 2 \int_{-1}^{+1} dx\, e^{\beta\tilde{A}\eta P_2(x)} I_0(f(x))$$

$$\mathcal{F}(\eta,T) = \frac{1}{2}\tilde{A}\eta^2 - kT \ln 2 \int_{-1}^{+1} e^{\beta\tilde{A}\eta P_2(x)}$$

$$\mathcal{F}(0,T) = -kT \ln 4$$

a) Das Phasendiagramm

Unter dem Phasendiagramm flüssiger Kristalle versteht man den Verlauf der Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Moleküllänge innerhalb der homologen Reihe einer Verbindung. Die Variation der Länge erreicht man durch Änderung der Zahl n der Alkylkettenglieder, sodaß stets nur eine diskrete Längenänderung möglich ist.

Die aus den Gleichungen III.2 hervorgehenden Obergangstemperaturen hängen von den Parametern q und $\bar{\varepsilon}$ ab, mit denen die Wechselwirkung zu beeinflussen ist. Wie aus der Herleitung derselben bekannt ist, steht q für die Stärke der anisotropen Wechselwirkung. Wir nehmen an, daß sich die Anisotropie der attraktiven Wechselwirkung durch Hinzufügen von Alkylkettengliedern nicht wesentlich ändert, wogegen das ausgeschlossene Volumen zunimmt. Mit wachsender Zahl n wird die große Halbachse des ellipsoidförmigen "hard-core" verlängert, sodaß mit Δ auch $\bar{\varepsilon}$ anwächst. Wir identifizieren so die Längenänderung des Moleküls durch Änderung von n mit der Änderung von Δ und tragen die Übergangstemperaturen über dem Achsenverhältnis $\Delta = \frac{c}{b}$ ab. Innerhalb einer homologen Reihe sei q konstant. Verschiedene Parameter q werden zu verschiedenen Phasendiagrammen führen, die das Verhalten unterschiedlicher Verbindungen beschreiben.

Für die Rechnungen haben wir durchgehend

$$q = 0{,}8$$

gewählt.

Aus der kontinuierlichen Änderung von Δ ergibt sich ein stetiges Verhalten der Übergangstemperaturen. Die erhaltenen Koexistenzkurven sind als Mittelwerte der durch Polygonzüge verbundenen Meßwerte gedacht.
Das Ergebnis der Rechnungen findet man in FIG. 10 dargestellt. Die isotrop-nematische Übergangstemperatur ist mit T_{IN} bezeichnet und läßt sich als Funktion der Exzentrizität analytisch angeben.
Sie lautet:

IV.3 $$T_{IN} = 1{,}101 \frac{q^2 V_0 A(\bar{\varepsilon})}{5k}$$

T_{IN} ist demnach proportional zur Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase an der nematischen Grenze und hat daher auch denselben Verlauf wie die nematische Kondensationsenergie, die infolge der Vergrößerung des ausgeschlossenen Volumens monoton fällt.
Der Verlauf der isotrop-smektischen Übergangstemperatur ist im wesentlichen ebenfalls durch die dazugehörige Kondensationsenergie III.15 bestimmt. Eine IV.3 entsprechende Beziehung liegt jedoch nicht vor.
Dem Verhalten der nematisch-smektischen Übergangstemperatur T_{NS} ist zu entnehmen, daß für nicht hinreichend langgestreckte Moleküle bei keiner Temperatur eine smektische Phasenbildung möglich ist. Erst nach Erreichen eines Schwellenwertes, der bei $\Delta = 1{,}1$ ($\bar{\varepsilon} \approx 0{,}3$) liegt, findet man bei sehr tiefen Temperaturen eine smektische Phase vor. Dieser Umstand ist jedoch nur im Zusammenhang mit der 2-Teilchen-Wechselwirkung von Bedeutung.

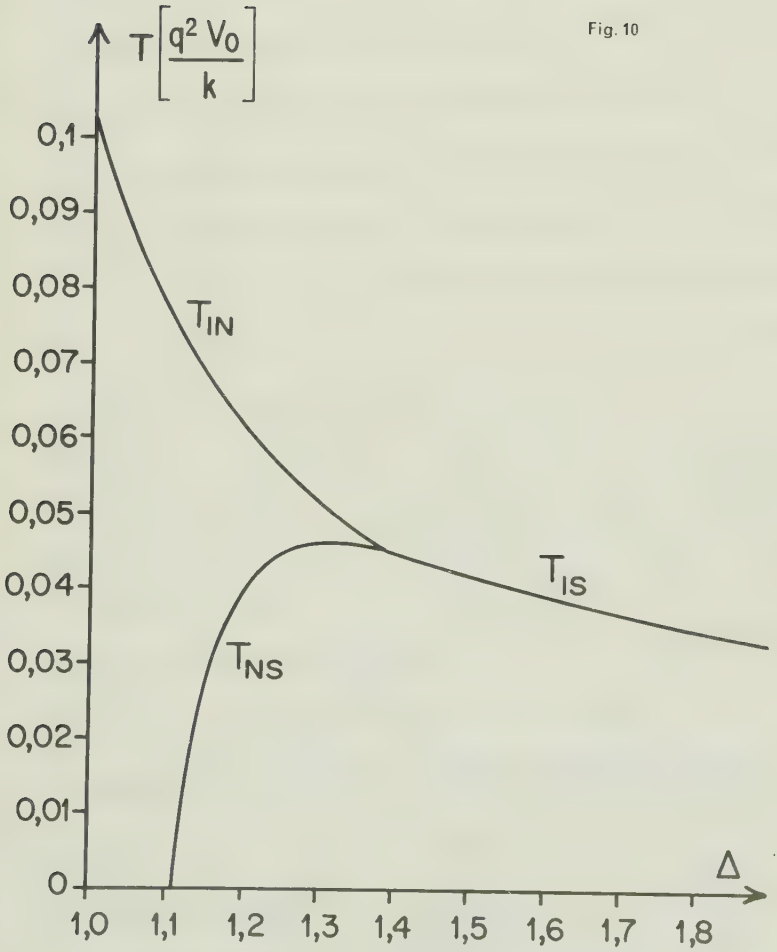

T [q² V0 / k]
0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
TIN
TIS
TNS
Δ
1,0
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
1,8

Fig. 10

Als realistisch anzusehen sind Übergangstemperaturen in einem Gebiet zwischen 0^{o} bis 150^{o} C. Dem entsprechen Te mperaturwerte mit $0{,}4 \leq T \leq 0{,}5$ auf der vorliegenden Skala. Das schwellenartige Eintreten der smektischen Phasenordnung bei Verlängerung der Moleküle erklärt sich unmittelbar aus der 2-Teilchen-Wechselwirkung. Wir hatten gefunden, daß bei einer gegebenen Stärke der anisotropen Wechselwirkung erst von einem Mindestabstand ab die Parallelstellung der Moleküle einen stabilen Gleichgewichtszustand bildet, wenn sie gleichzeitig senkrecht auf dem Abstandsvektor stehen. Dieses geht auf die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung zurück, die der smektischen Ordnung entgegenwirkt, und zwar umso mehr, je kleiner $\bar{\varepsilon}$ ist. Ohne Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung $\tilde{B}$ wäre für alle $\bar{\varepsilon}$ eine smektische Ordnung möglich.

Der antismektische Effekt von $\tilde{B}$ kann durch eine Änderung von q zusätzlich beeinflußt werden. Mit $q \gg 1$ können alle nicht quadratischen Terme in q vernachlässigt werden, sodaß die Wechselwirkung nur noch nematische und smektische Ordnungsenergien $\tilde{A}$ und $\tilde{F}$ enthält (II.25). Dabei wird sich der Tripelpunkt des Systems für wachsendes q im Phasendiagramm nach rechts verschieben, bis mit $q = \infty$ der Schnittpunkt der nematischen mit der smektischen Kondensationsenergie erreicht ist. Wird dagegen $q \ll 1$, so werden die Monopol-Monopol- und Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung, $\tilde{D} = V_0 D(\bar{\varepsilon})$ und $\tilde{B} = q V_0 B(\bar{\varepsilon})$, von größerer Bedeutung. Dadurch kann sowohl die Bildung der smektischen als auch der nematischen Phase überhaupt verhindert werden. Mit $q = 0$ überlebt nur die isotrope Monopl-Monopol-Wechselwirkung $\tilde{D}$, deren Existenz dann zu einem isotrop-

smektischen Phasenübergang 2. Art führt, der ausschließlich auf sterischen Nahordnungseffekten beruht und für $\bar{\varepsilon} = 0$ verschwindet. Die Gleichgewichtstemperatur mit $q = 0$ ist:

$$T_{IS} = \frac{V_0 D(\bar{\varepsilon})}{2k}$$

Wie aus den vorliegenden Gleichgewichtslösungen (III.11) hervorgeht, wird die smektische Phasenordnung gleichzeitig durch zwei unabhängige Ordnungsparameter, τ und σ, beschrieben. Die voranstehenden Oberlegungen geben Anlaß, $\tau = \langle \cos \pi\zeta \rangle$ als einen Ordnungsparameter sterischer Natur aufzufassen, während $\sigma = \langle \beta_2(k) \cos \pi\zeta \rangle$ eine Orientierungswechselwirkung enthält, die auf die anisotrope Wechselwirkung zurückgeht.

b) Die Stabilitätsgebiete

Die Stabilitätsbedingungen für jede der drei Phasen sind durch die Positivität der Ableitungen III.12 vorgeschrieben. Verschwindet eine der Ableitungen, so ist die Stabilitätsgrenze der betreffenden Phase erreicht.
Die isotrope Phase ist für Temperaturen T

$$T > \frac{q^2 A(\bar{\varepsilon}) V_0}{5k}$$

oder

$$T > \frac{V_0}{2k} \left\{ \frac{q^2 F(\bar{\varepsilon}) + 5 D(\bar{\varepsilon})}{10} + \sqrt{q^2 \frac{B(\bar{\varepsilon})^2 - D(\bar{\varepsilon}) F(\bar{\varepsilon})}{5} + \left(\frac{q^2 F(\bar{\varepsilon}) + 5 D(\bar{\varepsilon})}{10} \right)^2} \right\}$$

stabil.
Die Stabilitätsgrenzen für die Lösung

$$\eta \neq 0 \quad , \quad \sigma = \tau = 0$$

werden durch

IV.4a $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} = 0$ und

IV.4b $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \tau}\right)^2 = 0$

geliefert.

Mit III.4 ist IV.4a:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} = -\tilde{A} + \kappa T \frac{\partial}{\partial \eta} \mathcal{L}_1(\eta)$$

Die Ableitung $\frac{\partial}{\partial \eta} \mathcal{L}_1(\eta)$ können wir leicht aus der Selbstkonsistenzgleichung für η mit $\tau = \sigma = 0$ bekommen. Denn es ist:

$$\eta = L_1(\mathcal{L}_1(\eta)) \qquad L_1(\mathcal{L}_1) = \frac{\int_{-1}^{1} P_2(x) e^{\mathcal{L}_1 P_2(x)} dx}{\int_{-1}^{1} e^{\mathcal{L}_1 P_2(x)} dx}$$

Also:

$$1 = \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_1} \cdot \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \eta} \qquad \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_1} = \langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2$$

Mithin lautet IV.4a:

IV.5 $$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} = -\tilde{A} + \frac{\kappa T}{\langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2} = 0$$

Die nematische Phase ist somit stabil für Temperaturen T, welche der Ungleichung

$$\frac{\kappa T}{\langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2} - \tilde{A} > 0$$

genügen. Die Temperatur, welche die Gleichung IV.5 erfüllt, heißt Überhitzungstemperatur T_N der nematischen Phase. Ihr Wert ist:

$$T_N = 1{,}114 \frac{q^2 A(\bar{\varepsilon}) V_0}{5\kappa}$$

Sie ist ebenfalls proportional zur nematischen Kondensationsenergie. Durch Temperaturen T mit

$$T_1 \leq T \leq T_N$$

ist das isotrop-nematische Metastabilitätsgebiet definiert, dessen Auftreten typisch ist für einen Phasenübergang 1. Art. Um die Nullstellen von IV.4b bestimmen zu können, müssen die Ableitungen

$$\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \sigma} \; , \; \frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \tau} \; , \; \frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \eta} \qquad i = 1,2,3$$

bekannt sein.

Die Ermittlung der Ableitungen führt auf drei lineare Gleichungssysteme (siehe Anhang). Sie lauten:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L_i}{\partial \mathcal{L}_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} \end{pmatrix} \qquad \text{IV.6a}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L_i}{\partial \mathcal{L}_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \tau} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} \end{pmatrix} \qquad \text{IV.6b}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L_i}{\partial \mathcal{L}_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \sigma} \end{pmatrix} \qquad \text{IV.6c}$$

Neben den Integralitätsbedingungen

$$\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} = \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \eta} \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} = \frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \eta} \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} = \frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau}$$

ist auch $\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \mathcal{L}_j} = \frac{\partial \mathcal{L}_j}{\partial \mathcal{L}_i}$ erfüllt. $i,j = 1, 2, 3$

Mit $\eta \neq 0$, $\sigma = \tau = 0$ haben wir für die Matrix $\left(\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \mathcal{L}_j}\right)$

IV.7
$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \mathcal{L}_j}\right) = \begin{pmatrix} \langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\eta \\ 0 & \frac{1}{2}\eta & \frac{1}{2}\langle P_2(x) \rangle \end{pmatrix}$$

Damit folgt aus IV.6a:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \eta} = \frac{1}{\langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2} \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} = 0 \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} = 0$$

und aus IV.6.b:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} = \frac{-2\eta}{\langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \tau} = \frac{2\langle P_2(x)^2 \rangle}{\langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \eta} = 0$$

und aus IV.6c:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \sigma} = \frac{2}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau} = \frac{-2\eta}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \eta} = 0$$

Danach sind die 2. Ableitungen der freien Energie:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} = -\widehat{D} + \frac{2kT\langle P_2(x)^2\rangle}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} = -\widehat{F} + \frac{2kT}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \tau} = \widehat{B} - \frac{2kT\eta}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}$$

Schließlich finden wir als Stabilitätsbedingung:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2}\,\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \tau}\right)^2 =$$

IV.8
$$\frac{1}{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}\left\{4k^2T^2 + 2kT\left(2\widehat{B}\eta - \widehat{D} - \widehat{F}\langle P_2(x)^2\rangle\right) + \left(\widehat{D}\widehat{F} - \widehat{B}^2\right)\left(\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2\right)\right\} > 0$$

Die Nullstellen von IV.8 liefern die Unterkühlungstemperaturen der nematischen Phase als untere Stabilitätsgrenze derselben.
Als letzte Stabilitätsgrenze bleibt die Überhitzungstemperatur der smektischen Phase zu berechnen. Dazu ist die Lösung mit

$$\eta \neq 0 \qquad \tau \neq 0 \qquad \sigma \neq 0$$

zu nehmen. Die Matrix der $\frac{\partial L_i}{\partial \xi_j}$ lautet in diesem Falle:

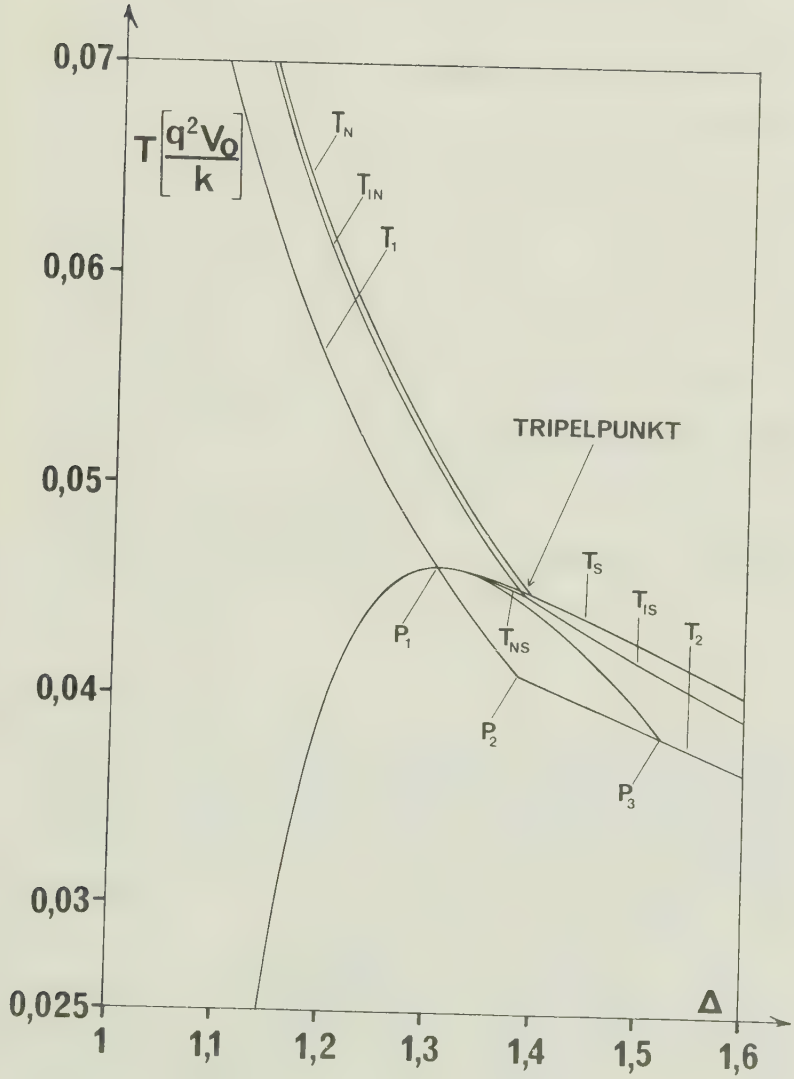
IV.9
$$\begin{pmatrix} \langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2 & \sigma - \eta\tau & \langle P_2(x)^2 \cos\pi\zeta\rangle - \eta\sigma \\ \sigma - \eta\tau & \langle \cos^2\pi\zeta\rangle - \tau^2 & \langle P_2(x)^2\cos^2\pi\zeta\rangle - \sigma^2 \\ \langle P_2(x)^2\cos\pi\zeta\rangle - \eta\sigma & \langle P_2(x)\cos^2\pi\zeta\rangle - \sigma\tau & \langle P_2(x)^2\cos^2\pi\zeta\rangle - \sigma^2 \end{pmatrix}$$

Es erfolgt die Auflösung der Gleichungssysteme analog zu IV.6. Die daraus erhaltenen Ableitungen $\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \eta}$, $\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \tau}$ und $\frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \sigma}$ werden in die 2. Ableitungen der freien Energie eingesetzt, mit denen die Funktionaldeterminante

IV. 10
$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta \partial \tau} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta \partial \sigma} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \eta} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \tau \partial \sigma} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \eta} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma \partial \tau} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} \end{vmatrix}$$

gebildet wird. Die Nullstellen derselben liefern die Oberhitzungstemperatur der smektischen Phase. Eine Abbildung des Phasendiagramms einschließlich der Stabilitätsgrenzen stellt FIG. 11 dar.

Fig. 11


0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,025
T [q²V₀/k]
T_N
T_IN
T_1
TRIPELPUNKT
T_S
T_IS
T_2
P_1
T_NS
P_2
P_3
Δ
1
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6

Als bemerkenswertes Ergebnis fällt auf, daß der nematisch-smektische Phasenübergang in einem gewissen Bereich, der sich von tiefen Temperaturen bis zur Unterkühlungstemperatur T_1 der isotropen Phase erstreckt, von 2. Art ist. Dort fallen die Unterkühlungstemperatur der nematischen Phase und die Oberhitzungstemperatur T_s der smektischen Phase mit der nematisch-smektischen Gleichgewichtstemperatur T_{NS} zusammen. Im Punkte P_1 beginnend, welcher genau auf der Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase liegt, separieren diese drei T emperaturen, aus dem Bereich tieferer Temperaturen kommend. Dabei endet die Gleichgewichtstemperatur im Tripelpunkt des Systems. Die Oberhitzungstemperatur T_s der smektischen Phase bildet zunächst die Grenzen mit der nematischen Phase und dann mit der isotropen Phase. Die Unterkühlungstemperatur der nematischen Phase findet ihre Verlängerung bis zum Punkte P_3 , der auf der Unterkühlungstemperatur T_2 der isotropen Phase liegt, welche durch die smektische Kondensationsenergie bestimmt ist und die nematische Kondensationsenergie im Punkte P_4 ablöst.

Der nematisch-smektische Phasenübergang ist demnach innerhalb des isotrop-nematischen Metastabilitätsgebietes von 1. Art. Dieses Ergebnis präzisiert die Voraussagen anderer Autoren, wie Mac Millan[2,3] und de Gennes[5], über das Auftreten eines nematisch-smektischen Phasenüberganges 1. Art in der Nähe der isotropen Phase und eines kontinuierlichen bei tieferen Temperaturen. Die Einbettung des nematisch-smektischen Metastabilitätsgebiet führt zu einem Effekt, bei dem die Erreichung einer Phase von der Vergangenheit des Systems abhängt. Nähert man

sich von hohen Temperaturen her der Gleichgewichtstemperatur T_{IN}, so wird dort im allgemeinen ein nematischer Zustand eintreten. Bei weiterer Abkühlung wird dann spätestens an der Unterkühlungstemperatur der nematischen Phase das System smektisch werden, ohne daß T_1 überschritten worden ist.
Ist dagegen das System bis zum Erreichen der Unterkühlungstemperatur der nematischen Phase isotrop geblieben, so kann es bis T_1 isotrop gehalten werden, um dann in die smektische Phase überzugehen.
Die Fortsetzung der Unterkühlungstemperatur der nematischen Phase in das isotrop-smektische Metastabilitätsgebiet hat keine entsprechende Bedeutung, da die nematische Phase dort nicht stabil ist. Gelänge es dennoch, beispielsweise mit Hilfe äußerer Felder, die nematische Phase auch über den Tripelpunkt hinaus aufrechtzuerhalten, so wäre durch die Fortsetzung bis P_3 offensichtlich die Grenze zur smektischen Phase gegeben.

c) Die Ordnungsparameter

In den drei Abbildungen, FIG. 12, FIG. 13 und FIG. 14, ist der für ein Gebiet jeweils typische Temperaturgang der Ordnungsparameter wiedergegeben. Die Abszisse bildet die reduzierte Temperatur

$$\Theta = \frac{5kT}{q^2 V_0 \bar{A}}.$$

Fig. 12

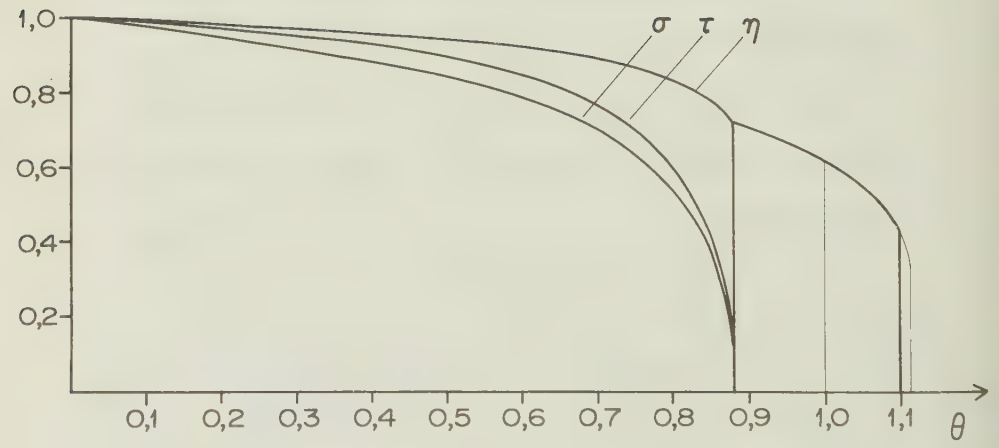


Fig. 13

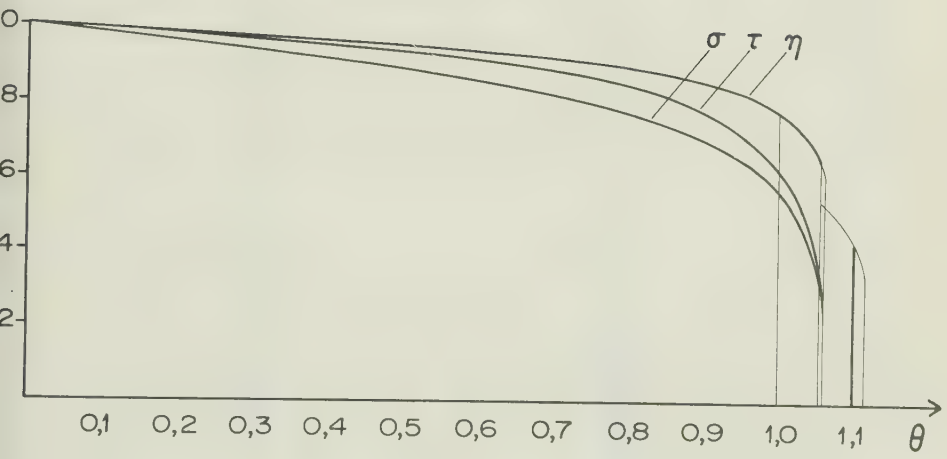
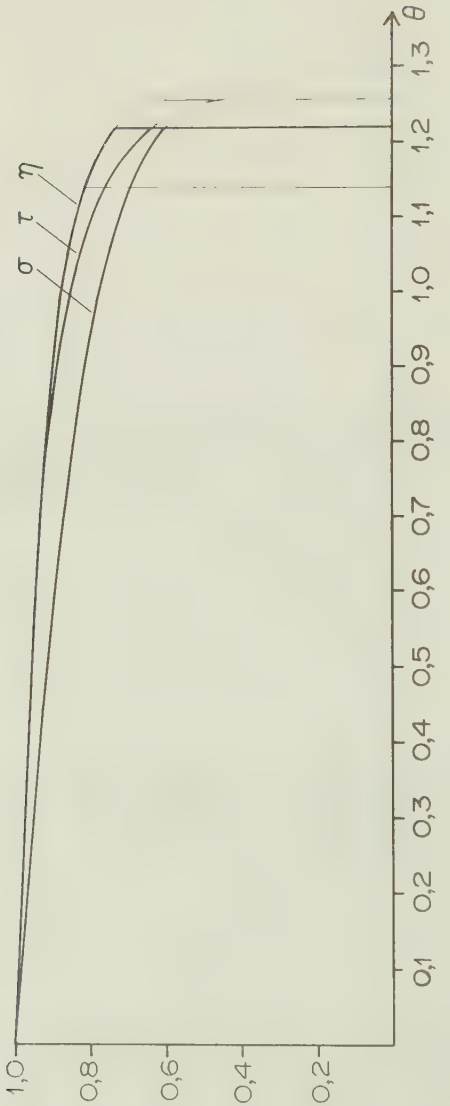


Fig. 14



In FIG. 12 ist Δ = 1,25 gewählt, sodaß man ein Bild vom nematisch-smektischen Phasenübergang 2. Art erhält. Der smektischen Phase vorgelagert, die bei Θ = 0,88 beginnt, ist die nematische. Dort sind die Stabilitätsgrenzen nur dünn ausgezogen.

In FIG. 13 ist Δ = 1,35 gewählt. Hier ist der nematisch-smektische Phasenübergang von 1. Art. Übersichtshalber ist die nematisch-smektische Gleichgewichtstemperatur nicht eingezeichnet, sondern nur die sehr nahe beieinanderliegenden Stabilitätsgrenzen. Verglichen damit ist der Sprung, den η beim nematisch-smektischen Übergang erleidet, erheblich. Außerdem ist leicht zu erkennen, wie man beschriebenermaßen die smektische Phase auf zwei Wegen erreichen kann.

FIG. 14 zeigt den isotrop-smektischen Phasenübergang an der Stelle Δ = 1,60.

d) Die latente Wärme

Phasenübergänge 1. Art sind begleitet von einer Unstetigkeit der Entropie an der Stelle der Übergangstemperatur T_{12} . Dabei ist die Entropie S_1 der Phase höherer Symmetrie im allgemeinen größer als die Entropie S_2 der Phase geringerer Symmetrie.

Durch

$$Q_{12} = (S_1 - S_2)\, T_{12} = \Delta S_{12} \cdot T_{12}$$

ist die latente Wärme bestimmt, die das System beim Übergang von der Phase 1 in die Phase 2 abgibt.

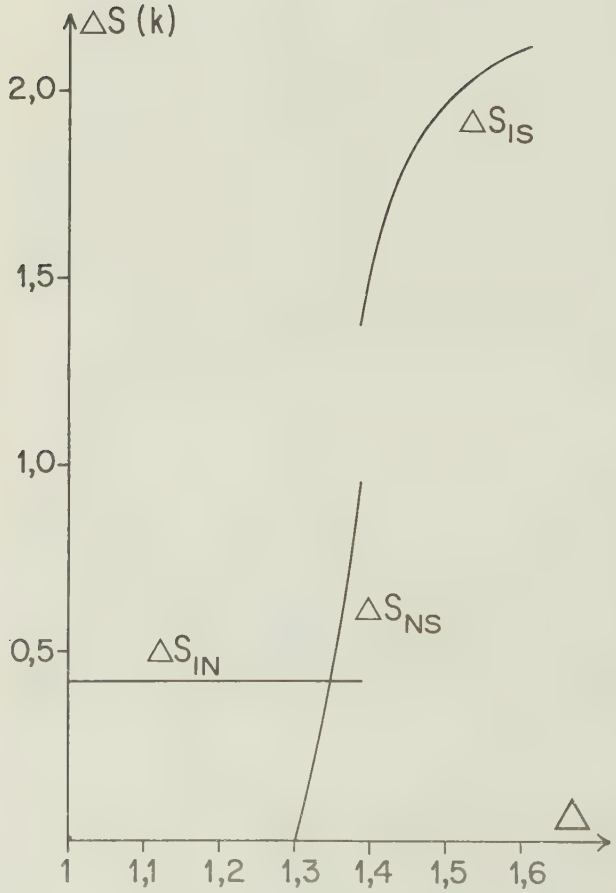


Fig. 15

In FIG. 15 sind die Entropieänderungen entlang der Koexistenzkurven über dem Achsenverhältnis Δ abgetragen. Die isotrop-nematische Obergangsentropie ist entsprechend der Theorie von Maier und Saupe eine Konstante, deren Wert

$$\Delta S_{IN} = 0{,}4176\ R_0$$

beträgt. Dieses Verhalten rührt davon her, daß die spontane Orientierungsordnung von der Moleküllänge unabhängig ist. Tatsächlich wird jedoch ein Ansteigen von ΔS_{IN} mit wachsender Moleküllänge beobachtet.
Die nematisch-smektische Übergangsentropie ΔS_{NS} verschwindet im Bereich des Phasenüberganges 2. Art. Dagegen steigt sie im Bereich des Phasenüberganges 1. Art, bei Δ = 1,30 beginnend, rasch an. Am Tripelpunkt, bei Δ = 1,39, ist mit

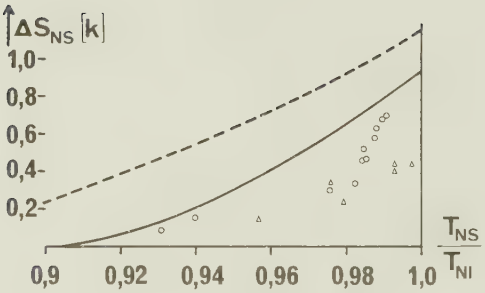
$$S_I - S_N = S_I - S_S - (S_N - S_S)$$

gerade die Beziehung

$$\Delta S_{IN} = \Delta S_{IS} - \Delta S_{NS}$$

erfüllt. Vom Tripelpunkt an nimmt die isotrop-smektische Übergangsentropie ΔS_{IS} mit allerdings geringer werdender Steigung bei wachsendem Δ zu.
In FIG. 16 ist die nematisch-smektische Übergangsentropie als Funktion des Verhältnisses der nematisch-smektischen zur isotrop-nematischen Gleichgewichtstemperatur dargestellt. Die gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt das Ergebnis aus Mac Millans Rechnung. Die offenen Kreise und Dreiecke sind von Hermann[6] (○) und Arnold[7] (△) angegebene Meßergebnisse.

Fig.16



e) Die spezifische Wärme

Die Untersuchung der spezifischen Wärme C_v ist speziell dort von Bedeutung, wo ein Phasenübergang 2. Art vorliegt, die latente Wärme also verschwindet. Insbesondere bietet sich die Möglichkeit, anhand des Verhaltens der spezifischen Wärme, Aufschluß über den Charakter des nematisch-smektischen Phasenüberganges in der Nähe der Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase zu bekommen. Dazu wollen wir den Verlauf des Sprunges in der spezifischen Wärme entlang der nematisch-smektischen Koexistenzkurve bestimmen.
Die spezifische Wärme ist die Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} U$$

Dann haben wir für die nematische Phase

IV.11 $$C_{vN} = -\tilde{A}\,\eta\,\frac{\partial}{\partial T}\,\eta$$

und für die smektische:

IV.12 $$C_{vS} = -\tilde{A}\eta\frac{\partial}{\partial T}\eta - (\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma)\frac{\partial}{\partial T}\tau - (\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau)\frac{\partial}{\partial T}\sigma$$

Wir erhalten $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ aus der Selbstkonsistenzbedingung

$$\eta = \frac{\int_{-1}^{+1} P_2(x)\, e^{\beta \tilde{A} \eta P_2(x)}\, dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta \tilde{A} \eta P_2(x)}\, dx}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{\tilde{A}\eta}{\kappa T^2}\left(\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2\right) + \frac{\partial \eta}{\partial T}\frac{\tilde{A}}{\kappa T}\left(\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2\right)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{\tilde{A}\eta}{T}\,\frac{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}{\kappa T - \tilde{A}\left(\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2\right)}$$

Also:

IV.13 $$C_{VN} = \frac{\tilde{A}^2\eta^2}{T}\,\frac{\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2}{\kappa T - \tilde{A}\left(\langle P_2(x)^2\rangle - \eta^2\right)}$$

Die implizite Differentiation der Ordnungsparameter nach der Temperatur führt im Falle der smektischen Ordnung auf die bequeme Schreibweise der Funktionaldeterminanten.
Wir setzen:

$$f_\eta := \eta - L_1\left(\frac{\tilde{A}\eta}{\kappa T},\ \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma}{\kappa T},\ \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau}{\kappa T}\right) = 0$$

$$f_\tau := \tau - L_2\left(\frac{\tilde{A}\eta}{\kappa T},\ \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma}{\kappa T},\ \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau}{\kappa T}\right) = 0$$

$$f_\sigma := \sigma - L_3\left(\frac{\tilde{A}\eta}{\kappa T},\ \frac{\tilde{D}\tau - \tilde{B}\sigma}{\kappa T},\ \frac{\tilde{F}\sigma - \tilde{B}\tau}{\kappa T}\right) = 0$$

Dann ist:

IV.14a $$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{\dfrac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(T, \tau, \sigma)}}{\dfrac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, \sigma)}}$$

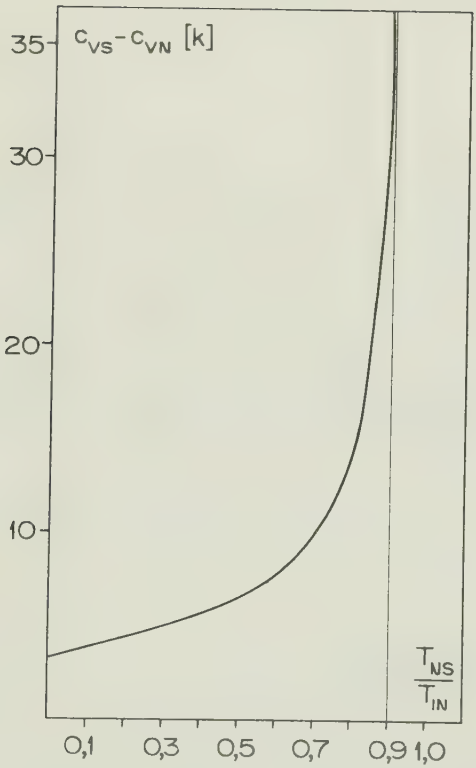


Fig. 17

IV.14b $$\frac{\partial \tau}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, T, \sigma)}}{\frac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, \sigma)}}$$

IV.14c $$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, T)}}{\frac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, \sigma)}}$$

Dort ist $\frac{\partial(f_\eta, f_\tau, f_\sigma)}{\partial(\eta, \tau, \sigma)}$ gerade die Funktionaldeterminante IV.10. Durch Einsetzen der numerischen Werte für Ordnungsparameter und Temperatur berechnen wir den Sprung $c_{VS} - c_{VN}$ entlang der nematisch-smektischen Gleichgewichtstemperatur im Gebiete des Phasenüberganges 2. Art und tragen das Ergebnis über dem Quotienten $\frac{T_{NS}}{T_{IN}}$ der Übergangstemperaturen ab (FIG. 17).

c_{VS} steigt also in der Nähe der Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase sehr rasch an und geht dortselbst gegen Unendlich.

$$\frac{T_{NS}}{T_{NI}} = \frac{1}{1{,}101} \approx 0{,}9$$

Damit ist durch das Verhalten der spezifischen Wärme bestätigt, daß sich der Charakter des nematisch-smektischen Phasenüberganges genau an der Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase ändert.

Zusammenfassung

Wir haben ein Modell der Wechselwirkung zwischen Molekülen vorgestellt, dessen Eigenschaften unmittelbar auf die einzelnen Partner der Wechselwirkung zurückgehen. Diese Eigenschaften drücken sich in den beiden individuellen Parametern q und $\bar{\varepsilon}$ aus. Die Stärke der anisotropen, attraktiven Wechselwirkung, die von Dispersionskräften herrührt, ist bestimmt durch das Quadrupolmoment q , welches seinerseits von der molekülinternen Wechselwirkung abhängt. Um ein gegenseitiges Durchdringen der Moleküle in Anwesenheit der attraktiven van der Waals-Wechselwirkung zu verhindern, haben wir als repulsive Wechselwirkung einen "hard-core" eingeführt, der die Gestalt eines gestreckten Rotationsellipsoides besitzt. Durch die gegenseitige bedingte Lage zweier nächster Nachbarn wird ein ausgeschlossenes Volumen definiert, das die mittlere Exzentrizität $\bar{\varepsilon}$ besitzt. So sind längere Moleküle durch einen größeren Wert von $\bar{\varepsilon}$ ausgezeichnet als kürzere. Als statistisches Verfahren benutzen wir die mittlere Feldtheorie.
Die vorliegende Theorie stellt den Versuch dar, mit einem einfachen Zusammenhang zwischen sterischen und energetischen Teilen einer Wechselwirkung das Zustandekommen und Verhalten der smektischen Ordnung in flüssigen Kristallen zu erklären. Es hat sich gezeigt, daß die Gestalt der Moleküle, gegeben durch den "hard-core", von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung einer smektischen Ordnung ist. Bei der gegebenen attraktiven Wechselwirkung, für die wir eine doppelte Multipolentwicklung angegeben haben, streben benachbarte Moleküle danach, den geringsten Abstand einzunehmen. Daraus ergibt sich,

daß zwei parallel gestellte Moleküle, die als gestreckte Rotationsellipsoide aufgefaßt werden, im stabilen Gleichgewichtszustand stets senkrecht auf dem Abstandsvektor stehen, dessen Betrag von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers ist. Erst dieser sterische Nahordnungseffekt kann überhaupt das Entstehen relativ voneinander unabhängiger Schichten ermöglichen.

Diesem Effekt haben wir bei der Einführung des mittleren Feldes Rechnung getragen. Ein Verfahren dagegen, das entsprechend dem von Mac Millan[2,3] verwandten, die Bildung der smektischen Ordnung als im ganzen Raume entstehende eindimensionale, periodische Verteilung der Teilchenschwerpunkte ansieht, führt zwangsläufig auch bei kugelförmigen Molekülen, die nur einer isotropen Wechselwirkung ausgesetzt sind, zur Existenz einer smektischen Phase. Aus der Einführung des mittleren Feldes gehen drei, selbstkonsistent zu bestimmende, Ordnungsparameter hervor.

$$\eta = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle$$

$$\tau = \langle \cos \pi\zeta \rangle$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\vartheta - 1) \cos \pi\zeta \rangle$$

Davon beschreiben σ und τ die smektische Ordnung. Der nematische Ordnungsparameter η entspricht dem von Maier und Saupe[1] eingeführten. Aus den Selbstkonsistenzbedingungen haben wir einen handlichen Ausdruck für die Landau'sche Entwicklung der freien Energie hergeleitet, der mit bestimmten

Koeffizienten die möglichen Kopplungen der drei Ordnungsparameter bis zur 4. Ordnung enthält.

Das aus den Koexistenzkurven resultierende, numerisch bestimmte Phasendiagramm kann als typisch für nematische und smektische Phasen angesehen werden. Dabei haben wir die attraktive Wechselwirkung für eine homologe Reihe konstant gehalten, und die Übergangstemperaturen als Funktion des Achsenverhältnisses Δ des ausgeschlossenen Volumens dargestellt. Aus den Eigenschaften der verschiedenen Multipolanteile der Wechselwirkung hat sich im besonderen ergeben, daß nicht nur Moleküle mit einem kugelförmigen "hard-core" keine smektische Phase bilden können, sondern selbst stark anisotrope Moleküle eine Mindestexzentrizität ($\bar{\varepsilon} \approx 0{,}3$) erreichen müssen, damit die smektische Phase stabil wird. Außerdem haben wir sämtliche Stabilitätsgrenzen der Phasen numerisch ermittelt und ebenfalls als Funktion von Δ dargestellt. Dabei hat sich herausgestellt, daß der nematisch-smektische Phasenübergang für tiefe Temperaturen von 2. Art ist. Dieser ändert seinen Charakter an der Unterkühlungstemperatur der isotropen Phase und ist von 1. Art innerhalb des isotrop-nematischen Metastabilitätsgebietes.

Weiterhin haben wir die latenten Wärmen für alle Phasenübergänge angegeben und die spezifische Wärme entlang des nematisch-smektischen Phasenüberganges 2. Art.

Am Phasendiagramm fällt auf, daß der isotrop-smektische Phasenübergang schon bei verhältnismäßig geringen Achsenverhältnissen ($\Delta = 1{,}39$ für $\eta = 0{,}8$) stattfindet. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das ausgeschlossene Volumen keineswegs mit der Gestalt der Moleküle identisch ist, und diese keine starren Gebilde sind. Infolge der inneren Anregungen der Moleküle wird

die Exzentrizität des "hard-core" von der Temperatur abhängen. Da außerdem die Exzentrizität des ausgeschlossenen Volumens im Mittel von der Orientierung zweier Nachbarn und ihrer Gestalt bestimmt ist, muß in einer verbesserten Theorie $\bar{\varepsilon}$ eine Funktion der Temperatur und des nematischen Ordnungsgrades η sein. In diesem Zusammenhang ist auch eine Abhängigkeit zwischen η und $\bar{\varepsilon}$ zu erwarten. Wir haben uns bei der Herleitung der Wechselwirkung auf die Beschreibung nematischer und smektischer Zustände vom Typ A beschränkt. Auf der Basis des vorliegenden Modells können jedoch auch ohne weiteres biaxiale Zustände, wie die smektische Phase vom Typ C, beschrieben werden. Dieses ist möglich, indem eine Abweichung zwischen der Längsachse des "hard-core" und der Orientierung des Quadrupolmomentes zugelassen wird.

Herrn Prof. H. Stenschke, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, möchte ich danken für zahlreiche, mit ihm geführte Diskussionen und die intensive, durch ihn ergangene Betreuung. Herrn Dr. S. Marcelja danke ich für die Hilfe bei der numerischen Auswertung der Theorie und seiner steten Bereitschaft zu Diskussionen, wofür mein Dank auch Herrn Prof. Helfrich gilt.

Anhang

Zu I:

Mit $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ kann man schreiben:

$$W_{12} = -\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{a}|^6}$$

$$= -\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\mu)!\,(2\nu)!} \left(\vec{r}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{a}}\right)^{2\mu} \left(\vec{r}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{a}}\right)^{2\nu} \frac{1}{a^6}$$

Das Ersetzen von $\frac{1}{a^6}$ durch die Fourier-Transformierte ergibt:

$$\frac{1}{a^6} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int \varphi(k)\, e^{-i\vec{k}\vec{a}}\, d^3\vec{k} \qquad \varphi(k) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{k^3}{4!}$$

$$W_{12} = -\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2\, \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \left\{ \frac{1}{4\pi \cdot 4!} \sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{(2\mu)!\,(2\nu)!} \int (\vec{r}_1\vec{k})^{2\mu} (\vec{r}_2\vec{k})^{2\nu} e^{-i\vec{k}\vec{a}} k^3 d^3\vec{k} \right\}$$

$$W_{12} = -\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2\, \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \left\{ \frac{1}{4\pi \cdot 4!} \int \cos\vec{k}\vec{r}_1 \cdot \cos\vec{k}\vec{r}_2\, e^{-i\vec{k}\vec{a}}\, k^3 d^3\vec{k} \right\}$$

Die ebenen Wellen werden nach Kugelfunktionen zerlegt:

$$\cos\vec{k}\vec{r}_1 = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} (-1)^{\frac{l}{2}}\, j_l(kr_1)\, Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1)\, Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\cos\vec{k}\vec{r}_2 = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^{\frac{\lambda}{2}}\, j_\lambda(kr_2)\, Y_{\lambda\mu}^*(\vartheta_2, \varphi_2)\, Y_{\lambda\mu}(\theta, \phi)$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{a}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L} (-i)^L\, j_L(ka)\, Y_{LM}^*(\varphi, \vartheta')\, Y_{LM}(\theta, \phi)$$

Dort sind die Vektorkomponenten:

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_1(r_1, \vartheta_1, \varphi_1) \qquad \vec{x} = \vec{x}(x, \vartheta, \varphi)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \qquad \vec{a} = \vec{a}(a, \vartheta, \varphi)$$

Die $j_l(x)$ sind die sphärischen Besselfunktionen:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, J_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

Wir definieren:

$$\theta^L_{l\lambda} := (4\pi)^2 \sum_{m=-l}^{l} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \sum_{M=-L}^{L} Y^*_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1)\, Y^*_{\lambda\mu}(\vartheta_2, \varphi_2)\, Y^*_{LM}(\vartheta, \varphi)$$
$$\times \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_{lm}(\theta, \phi)\, Y_{\lambda\mu}(\theta, \phi)\, Y_{-M}(\theta, \phi)$$

$$R^L_{12\lambda} := \frac{(-1)^{\frac{l+\lambda+L}{2}}}{4!} \lim_{\alpha \to 0} \int_0^{\infty} e^{-\alpha k}\, j_l(kr_1)\, j_\lambda(kr_2)\, j_L(ka)\, k^5\, dk$$

Mit Hilfe der Wignerschen $3j$-Symbole[8] finden wir für das Integral in $\theta^L_{l\lambda}$:

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_{LM}(\theta, \phi)\, Y_{\lambda\mu}(\theta, \phi)\, Y_{lm}(\theta, \phi) =$$

$$\sqrt{\frac{(2L+1)(2\lambda+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & L & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & L & \lambda \\ m & M & \mu \end{pmatrix}$$

Die Transformation auf körperfeste Koordinaten $\hat{\vartheta}_1, \hat{\varphi}_1$ und $\hat{\vartheta}_2, \hat{\varphi}_2$ lautet mit den Darstellungsmatrizen[8] $D^{(l)}(\pi)$:

$$Y_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1) = \sum_{m'=-l}^{l} d^{(l)}_{mm'}(\pi_1)\, Y_{lm'}(\hat{\vartheta}_1, \hat{\varphi}_1)$$

$$Y_{\lambda\mu}(\vartheta_2, \varphi_2) = \sum_{\mu'=-\lambda}^{\lambda} d^{(\lambda)}_{\mu\mu'}(\pi_2)\, Y_{\lambda\mu'}(\hat{\vartheta}_2, \hat{\varphi}_2)$$

Mit der Definition der q_{lm} -Multipole haben wir weiterhin:

$$q_{lm} := \int_V Y_{lm}(\hat{\vartheta}_1, \hat{\varphi}) \rho(r_1, \hat{\vartheta}_1, \hat{\varphi})\, r'^{l} d^3\vec{r}$$

$$\int_{V_1} Y_{lm}(\hat{\vartheta}_1, \hat{\varphi}_1)\, r_1'^{l} \rho(\vec{r}_1)\, d^3\vec{r}_1 = \sum_{m'=-l}^{l} d^{(l)}_{mm'}(\pi_1) \cdot q_{lm'}$$

$$\int_{V_2} Y_{\lambda\mu}(\hat{\vartheta}_2, \hat{\varphi}_2)\, r_2^{\lambda} \rho(\vec{r}_2)\, d^3\vec{r}_2 = \sum_{\mu'=-\lambda}^{\lambda} d^{(\lambda)}_{\mu\mu'}(\pi_2) \cdot q_{\lambda\mu'}$$

Wir verwenden:

$$q_{lm'} = q_{l0}\, \delta_{m'0}$$

$$q_{\lambda\mu'} = q_{\lambda 0}\, \delta_{\mu'0}$$

Zur Integration in $R^L_{l\lambda}$ definieren wir:

$$z := \kappa a$$

$$R^L_{l\lambda} = \frac{(-1)^{\frac{1}{2}(l+\lambda+L)}}{4!\, a^6} \lim_{\alpha \to 0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\alpha}{a} z}\, j_l\left(\frac{r_1}{a} z\right) j_\lambda\left(\frac{r_2}{a} z\right) j_L(z)\, z^5 dz$$

Unter Benutzung von Potenzreihenentwicklungen für $j_\ell\left(\frac{r_1}{a}z\right)$ und $j_\lambda\left(\frac{r_2}{a}z\right)$ bekommen wir:

$$j_\ell(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\frac{x}{2}\right)^\ell \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!}\left(\frac{x}{2}\right)^{2p} \frac{1}{\Gamma(\ell+p+\frac{3}{2})}$$

$$R^L_{\ell\lambda} = \frac{\pi(-1)^{\frac{1}{2}(\ell+\lambda+L)}}{4!\,4a^6} \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{2a}\right)^{\ell+2p}\left(\frac{r_2}{2a}\right)^{\lambda+2q}$$

$$\times \frac{(-1)^{p+q}}{p!\,q!\,\Gamma(\ell+p+\frac{3}{2})\,\Gamma(\lambda+q+\frac{3}{2})} \lim_{\alpha\to 0}\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha}{4}z} z^{\ell+\lambda+2q+2p+5} J_L(z)\,dz$$

Damit ist auszuwerten:

$$I := \lim_{\alpha\to 0}\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha}{4}z} J_\nu(z)\, z^\mu dz$$

$$I = \frac{2^\mu\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\mu+\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu+\frac{1}{2}\right)}$$

$$\mu := \ell+\lambda+2q+2p+2n-\tfrac{3}{2} \qquad \nu := L+\tfrac{1}{2}$$

Mit $\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu+\frac{1}{2}$ halbzahlig bleibt $\Gamma\left(\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu+\frac{1}{2}\right)$ endlich.
Wir finden:

$$R^0_{00} = \frac{1}{24a^6}\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{a}\right)^{2p}\left(\frac{r_2}{a}\right)^{2q}\frac{(2p+2q+4)!}{(2p+1)!\,(2q+1)!}$$

$$R^0_{00} = \frac{1}{a^6} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{a^8}\right)$$

$$R^2_{20} = \frac{4}{3a^6}\left(\frac{r_1}{a}\right)^2 \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{a}\right)^{2p}\left(\frac{r_2}{a}\right)^{2q} \frac{(p+2)!\,(p+q+4)!\,(2p+2q+3)!}{p!\,(2p+5)!\,(2q+1)!\,(p+q+1)!}$$

$$R^2_{20} = \frac{16}{5}\frac{r_1^2}{a^8} + O\left(\frac{1}{a^{10}}\right)$$

$$R^2_{02} = \frac{4}{3a^6}\left(\frac{r_2}{a}\right)^2 \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{a}\right)^{2p}\left(\frac{r_2}{a}\right)^{2q} \frac{(q+2)!\,(p+q+4)!\,(2p+2q+3)!}{q!\,(2q+5)!\,(2p+1)!\,(p+q+1)!}$$

$$R^2_{02} = \frac{16}{5}\frac{r_2^2}{a^8} + O\left(\frac{1}{a^{10}}\right)$$

$$R^0_{22} = \frac{112}{15}\frac{r_1^2 r_2^2}{a^{10}} + O\left(\frac{1}{a^{12}}\right)$$

$$R^2_{22} = \frac{32}{3}\frac{r_1^2 r_2^2}{a^{10}} + O\left(\frac{1}{a^{12}}\right)$$

$$R^4_{22} = \frac{128}{5}\frac{r_1^2 r_2^2}{a^{10}} + O\left(\frac{1}{a^{12}}\right)$$

In der Wechselwirkung I.8 - I.10 haben wir nur Integrale

$$q_{lm,p} = \int_V Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, r^{l+2p}\, \varrho(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

mit $p=0$ berücksichtigt.

Zu III:

Die Gleichungen III.7a-c liefern die folgenden Gleichungssysteme zur Bestimmung der Koeffizienten:

III.7a

$$0 = 5 - 2A_1$$

$$0 = \frac{3}{5} A_2 + \frac{4}{35} A_1^2$$

$$0 = \frac{4}{3} A_3 + \frac{12}{35} A_1 A_2 - \frac{8}{175} A_1^3$$

$$0 = \frac{1}{5} B_1 + \frac{2}{35} F_1^2$$

$$0 = \frac{1}{5} B_2 + \frac{4}{10} D_1 F_1$$

$$0 = \frac{2}{5} E_1 + \frac{4}{35} A_1 B_1 + \frac{4}{35} B_1 F_1 + \frac{1}{5} B_2 F_1 + \frac{16}{175} F_1^2 A_1$$

$$0 = \frac{2}{5} E_2 + \frac{1}{5} D_1 B_2$$

$$0 = \frac{2}{5} E_3 + \frac{4}{35} A_1 B_2 + \frac{2}{35} B_2 F_1 + \frac{2}{5} B_1 D_1 + \frac{8}{35} A_1 D_1 F_1$$

III.7b

$$0 = D_1 - 1$$

$$0 = 2 D_2 - \frac{1}{2} D_1^3$$

$$0 = \frac{1}{2} B_2 + \frac{2}{5} A_1 F_1$$

$$0 = E_2 + \frac{1}{5} A_1 B_2$$

$$0 = E_3 + \frac{1}{5} B_2 F_1 + \frac{1}{10} F_1^2 D_1$$

$$0 = \frac{1}{2} E_4 + \frac{1}{5} B_1 F_1 + \frac{1}{35} F_1^3$$

$$0 = \frac{1}{2} E_5 + \frac{3}{5} A_2 F_1 + \frac{4}{35} A_1^2 F_1 + \frac{2}{5} A_1 B_1$$

III.7c

$$0 = 5 - F_1$$

$$0 = \frac{2}{5} F_3 + \frac{2}{35} B_1 F_1 + \frac{1}{350} F_1^3$$

$$0 = \frac{1}{5} B_1 + \frac{4}{35} A_1 F_1$$

$$0 = \frac{1}{10} B_2 + \frac{2}{5} A_1 D_1$$

$$0 = \frac{1}{5} E_1 + \frac{4}{35} A_1 B_1 + \frac{6}{35} A_2 F_1 + \frac{1}{5} A_1 B_2 + \frac{16}{175} A_1^2 F_1$$

$$0 = \frac{1}{5} E_3 + \frac{1}{5} D_1 B_2 + \frac{1}{10} D_1^2 F_1$$

$$0 = \frac{3}{10} E_4 + \frac{2}{35} B_2 F_1 + \frac{1}{5} B_1 D_1 + \frac{3}{35} D_1 F_1^2$$

$$0 = \frac{1}{10} E_5 + \frac{2}{35} A_1 B_2 + \frac{3}{5} A_2 D_1 + \frac{4}{35} A_1^2 D_1$$

Man findet:

$$A_1 = \frac{5}{2} \qquad A_2 = -\frac{25}{21} \qquad A_3 = \frac{425}{196}$$

$$D_1 = 1 \qquad D_2 = \frac{1}{4} \qquad F_1 = 5$$

$$B_1 = -\frac{50}{7} \qquad B_2 = -10 \qquad F_3 = \frac{825}{196}$$

$$E_1 = \frac{1275}{49} \qquad E_2 = 5 \qquad E_3 = \frac{25}{2}$$

$$E_4 = \frac{50}{7} \qquad E_5 = \frac{100}{7}$$

Zu IV:

Die Definitionen der modifizierten Besselfunktionen I_0 und I_1 lauten:

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{z\cos\theta} d\theta$$

$$I_1(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{z\cos\theta} \cdot \cos\theta \, d\theta$$

Dann bekommen wir mit $\cos\theta = \cos\pi\zeta$:

$$\int_{-1}^{+1} e^{f(x)\cos\pi\zeta} d\zeta = 2\, I_0(f(x)) \qquad \int_{-1}^{+1} e^{f(x)\cos\pi\zeta} \cos\pi\zeta \, d\zeta = 2\, I_1(f(x))$$

$$\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,\zeta)} = 2 \int_{-1}^{+1} e^{\beta A \eta P_2(x)} I_0(f(x))\, dx$$

$$\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, e^{-\beta V(x,\zeta)} = 2 \int_{-1}^{+1} e^{\beta A \eta P_2(x)} I_1(f(x))\, dx$$

In Anwesenheit äußerer Fe lder H_η, H_τ und H_σ können wir mit

$$H_\eta = -\tilde{A}\eta + \kappa\gamma\mathcal{L}_1(\eta,\tau,\sigma)$$

$$H_\tau = -\tilde{D}\tau + \tilde{B}\sigma + \kappa\gamma\mathcal{L}_2(\eta,\tau,\sigma)$$

$$H_\sigma = -\tilde{F}\sigma + \tilde{B}\tau + \kappa\gamma\mathcal{L}_3(\eta,\tau,\sigma)$$

schreiben:

$$e^{-\beta V(x,\zeta)} = e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}$$

Damit sind die Selbstkonsistenzbedingungen:

$$\eta = L_1(\mathcal{L}_1,\mathcal{L}_2,\mathcal{L}_3)$$

$$\tau = L_2(\mathcal{L}_1,\mathcal{L}_2,\mathcal{L}_3)$$

$$\sigma = L_3(\mathcal{L}_1,\mathcal{L}_2,\mathcal{L}_3)$$

Die Differentiation nach den Ordnungsparametern führt auf die Gleichungssysteme IV.6

$$\frac{\partial\eta}{\partial\eta} = 1 = \frac{\partial L_1}{\partial\mathcal{L}_1}\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\eta} + \frac{\partial L_1}{\partial\mathcal{L}_2}\frac{\partial\mathcal{L}_2}{\partial\eta} + \frac{\partial L_1}{\partial\mathcal{L}_3}\frac{\partial\mathcal{L}_3}{\partial\eta}$$

$$\frac{\partial\tau}{\partial\eta} = 0 = \frac{\partial L_2}{\partial\mathcal{L}_1}\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\eta} + \frac{\partial L_2}{\partial\mathcal{L}_2}\frac{\partial\mathcal{L}_2}{\partial\eta} + \frac{\partial L_2}{\partial\mathcal{L}_3}\frac{\partial\mathcal{L}_3}{\partial\eta}$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\eta} = 0 = \frac{\partial L_3}{\partial\mathcal{L}_1}\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\eta} + \frac{\partial L_3}{\partial\mathcal{L}_2}\frac{\partial\mathcal{L}_2}{\partial\eta} + \frac{\partial L_3}{\partial\mathcal{L}_3}\frac{\partial\mathcal{L}_3}{\partial\eta}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = 0 = \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} + \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \tau} + \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \tau} = 1 = \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} + \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \tau} + \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = 0 = \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \tau} + \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \tau} + \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \tau}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \sigma} = 0 = \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \sigma}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \sigma} = 0 = \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \sigma}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} = 1 = \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_1}\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_2}\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial \sigma} + \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_3}\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \sigma}$$

$$L_1 = \frac{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}$$

$$L_2 = \frac{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx \cos\pi\zeta\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}$$

$$L_3 = \frac{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, P_2(x)\cos\pi\zeta\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}{\int_{-1}^{+1} d\zeta \int_{-1}^{+1} dx\, e^{\mathcal{L}_1 P_2(x) + \mathcal{L}_2 \cos\pi\zeta + \mathcal{L}_3 P_2(x)\cos\pi\zeta}}$$

$$\frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_1} = \langle P_2(x)^2 \rangle - \eta^2$$

$$\frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_2} = \frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_1} = \sigma - \eta\tau$$

$$\frac{\partial L_1}{\partial \mathcal{L}_3} = \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_1} = \langle P_2(x)^2 \cos \pi\zeta \rangle - \eta\sigma$$

$$\frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_2} = \langle \cos^2 \pi\zeta \rangle - \tau^2$$

$$\frac{\partial L_2}{\partial \mathcal{L}_3} = \frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_2} = \langle P_2(x) \cos^2 \pi\zeta \rangle - \sigma\tau$$

$$\frac{\partial L_3}{\partial \mathcal{L}_3} = \langle P_2(x)^2 \cos^2 \pi\zeta \rangle - \sigma^2$$

Literaturverzeichnis

(1) W. Maier und A. Saupe, Z. Naturforsch. 13 A, 564 (1958); 14 A, 882 (1959); 15 A, 287 (1960)

(2) Mc Millan W. L., Phys. Rev. A 4, 1238 (1971)

(3) " , Phys. Rev. A 6, 936 (1972)

(4) P. J. Roberts, J. Chem. Phys. 57, 2171 (1972)

(5) P. G. de Gennes, Sol. State Com. 10, 753 (1972)

(6) Hermann, Z. Krist. A 92, 49 (1935)

(7) H. Arnold, Z. Physik Chemie. (Leipzig) 239, 283 (1968); 240, 185 (1969)

(8) A. R. Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik

(9) L. D. Landau, Collected Papers

Lebenslauf

Geburt:	18. 2. 1944 in Bremerhaven
Eltern:	Hermann Schröder, geb. 26. 4. 1909, von Beruf Schneider, vermißt seit 1945; Gertrud Schröder, geb. Macha, geb. 21. 4. 1905, Hausfrau.
Schulausbildung:	Ostern 1950 wurde ich in Bremerhaven eingeschult. Nach sechsjähriger Grundschulzeit besuchte ich die Mittelschule bis zum Schulabschluß 1960.
Berufsausbildung:	Ab 1. 4. 1960 ging ich zur Rickmers Werft in Bremerhaven als Maschinenschlosser in die Lehre. Die Ausbildung dauerte dreieinhalb Jahre. Während dieser Zeit ging ich pflichtgemäß zur Berufsschule. Außerdem besuchte ich in Abendkursen die Berufsaufbauschule.
Weitere Schulausbildung:	Nach Beendigung meiner Berufsausbildung im Herbst 1963 begann ich mit dem Besuch des Städtischen Abendgymnasiums Bremerhaven. Dabei ging ich in einem Bremerhavener Betrieb meinem Beruf als Maschinenschlosser nach. Im März 1967 erhielt ich das Zeugnis der Reife. Meine Berufstätigkeit gab ich ein Jahr zuvor auf.

Studium: Am 11. 4. 1967 wurde ich mit dem Hauptfach Physik an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Dort legte ich am 5. 2. 1969 die Vorprüfung zur Diplomprüfung in Physik ab. Ein Jahr später begann ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Mütter die Anfertigung einer Diplomarbeit aus dem Gebiete der theoretischen Hochenergiephysik mit dem Thema: "Zerlegung von inelastischen Streumatrixelementen nach invarianten Amplituden unter Einbeziehung der Paritätsinvarianz".

Wissenschaftliche Tätigkeit: Seit dem 1. 4. 1971 bin ich im Institut für Theoretische Physik (WE 5) der FUB als TZA tätig, wobei mein Interesse der theoretischen Festkörperphysik gilt. Dort habe ich im Herbst 1972 unter der Anleitung von Herrn Prof. Stenschke mit einer Arbeit aus dem Gebiete der flüssigen Kristalle begonnen. Die Dissertation "Theorie der Phasenübergänge in flüssigen Kristallen" liegt hiermit vor.